This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

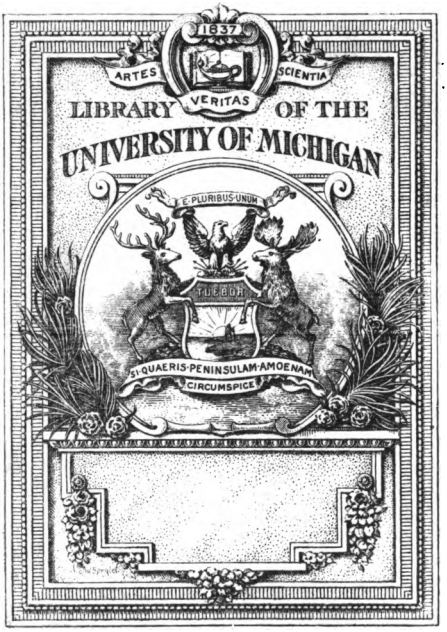
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Digitized by Google

Chemistry Library
QD
1
.A64

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE,

1841.

Digitized by Google

Digitized by Google

23135

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL,
SAVARY, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME DEUXIÈME.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES,
SUCCESSEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N^o^ I.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1841.

Digitized by Google

A LEIPZIG,

CHEZ MICHELSEN.

Digitized by Google

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

Pour servir à l'histoire chimique de l'orseille et du tournesol;

PAR M. ROBERT KANE.

(Traduit par M. SAINT-EVRE.)

PREMIÈRE PARTIE. — *De l'orseille.*

Parmi les sujets de recherches nombreux et compliqués que présente l'étude de la constitution des substances organiques, et qui ont récemment attiré l'attention des chimistes, il n'en est guère de plus intéressant, pour le manufacturier aussi bien que pour le savant, que la nature et l'origine de ces matières colorantes remarquables qui forment la base de l'orseille et du tournesol du commerce. On les obtient de lichens de genres et d'espèces différents, mais incolores par eux-mêmes. Il n'y a pas de question qui une fois éclaircie mènera plus sûrement à des progrès dans les arts, ou jettera plus de lumière sur les points les plus difficiles de l'observation et de la théorie.

Le problème de l'origine et de la nature de ces corps n'a jamais été considéré par les chimistes de ce point de vue général qui seul peut conduire à des résultats logiques et satisfaisants. Et cependant, de bonne heure l'attention a été portée sur ces questions, mais seulement sur quelques par-

Digitized by Google

ties isolées, notamment sur le tournesol, dont l'usage comme réactif a excité la curiosité, et mérité un examen répété bien qu'incomplet. La nature du tournesol paraît obscure à beaucoup de chimistes; et, après les recherches de Fourcroy, Vauquelin, Tennant, Chevreul, Peretti, Desfosses et bien d'autres, M. Berzélius déclarait l'année dernière que l'histoire chimique du tournesol était encore à faire. Quant à l'orseille, on en sait encore moins à son sujet : je ne sache pas qu'aucun auteur s'en soit occupé, et ce n'est qu'accidentellement qu'Heeren, dans son admirable Mémoire sur les produits des lichens, mentionne quelques faits relatifs à la substance trouvée dans le commerce.

L'origine de ces belles matières colorantes provenant des différentes espèces de lichens incolores, a cependant amené des recherches étendues et suivies de Heeren et Robiquet. Heeren analysa particulièrement les lichens *Palmeria roccella*, et la *Lecanora tartarea*. Il y trouva un corps qu'il appela érythrine, comme base des matières rouges. L'ébullition dans l'alcool lui parut changer cette érythrine en une autre substance, pseudo-érythrine, et l'exposition à l'air en une matière soluble à l'eau, qu'il appela érythrine amère (*Erythrine bitter*). La réaction sur l'érythrine ou l'érythrine amère de l'ammoniaque et de l'air détermina la formation de trois substances: une jaune, dont il ne poursuivit pas l'examen; les autres rouges, qu'il appela lichen rouge (*Flechtenroth*), et celle d'un rouge vineux, pigment; enfin il considéra le lichen rouge comme la matière colorante de l'orseille et du *Cubdear* (1). Il est malheureux que ces belles recherches soient restées imparfaites, faute d'assurer la composition des substances décrites par Heeren, excepté deux analyses de Liebig sur de petites quantités à lui envoyées par Heeren, l'une sur la pseudo-

(1) Je n'ai pu trouver ce mot dans aucun dictionnaire.

Digitized by Google

érythrine, l'autre sur l'acide rocellique trouvé dans la *Parmelia roccella,* mais considéré par Heeren comme distinct des matières colorantes. Ces analyses, soignées sans doute, comme on pouvait l'attendre du talent de leur auteur, mais restées sans vérification, n'ont fait faire aucun pas en avant dans ce champ si étendu; et quoiqu'on ne doute pas du soin et de l'exactitude d'Heeren, on n'en reste pas moins dans l'ignorance totale des changements organiques qui produisent ces phénomènes, et des lois qui régissent la composition et les réactions des substances qu'il a pu isoler et décrire.

Les recherches de Robiquet ont conduit à des résultats plus utiles à l'histoire de l'orseille que ceux obtenus par Heeren. En analysant la *Variolaria dealbata,* Robiquet y découvrit une substance incapable de colorer, qu'il appela *variolarine,* et une autre matière saccharine, qu'il nomma *orcine.* C'est l'orcine qui colore l'orseille en rouge, en produisant ce que Robiquet isola et nomma orcéine. Non content de les isoler et de les décrire, Robiquet et après lui M. Dumas déterminèrent par l'analyse leur constitution, pour fixer la manière dont l'orcine se change en orcéine. Ces résultats d'expérience conduisirent cependant à proposer des formules différentes, ce qui nécessite des recherches nouvelles pour reconnaître la théorie la plus vraie sur la constitution de l'orcéine, de celle de M. Dumas ou de celle de M. Liebig.

Du précédent résumé il ressort que rien de positif ni de fondamental n'a encore été fait là-dessus. Excepté la composition de l'orcine, aucun résultat numérique ne peut être considéré comme sûr. Mais du sein même de la recherche qualitative s'élèvent beaucoup de questions, dont la solution est des plus difficiles. Quelle est la relation de l'orcine aux substances incolores décrites par Heeren? Quel est le rapport de l'orcine de Robiquet au lichen rouge de Heeren? Les différents lichens contiennent-ils les mêmes substances incolores? ou produisent-ils la même matière colorée en dernier

Digitized by Google

lieu? Je ne prétends pas en avoir donné une solution complète. De fait, des mois de recherches m'ont prouvé que le sujet est encore plus complexe que l'exposé ci-dessus ne paraît pouvoir l'indiquer. Si mes résultats paraissent avoir mis le problème de l'origine et de la constitution de ces corps dans un plus grand jour qu'ils n'étaient avant, et avoir montré au moins les difficultés du sujet, faute d'avoir écarté les obstacles, je considérerai mon but comme suffisamment atteint.

Ce Mémoire a un triple but: 1° déterminer l'état primitif de la matière susceptible de se colorer dans un lichen donné, et d'indiquer les différents degrés par lesquels elle passe avant de constituer une substance colorante; 2° déterminer la nature des diverses matières colorantes qui existent dans l'orseille du commerce; 3° examiner les matières colorantes du tournesol ordinaire. La bonté d'un ami me procura un lichen employé en grand à Liverpool dans la fabrication de l'orseille, d'une espèce très-supérieure. Un habile botaniste reconnut ce lichen pour être la *Roccella tinctoria*. On l'importe des îles du cap Vert, sous le nom d'Archilweed, et on le vend 200[l] la tonne. Quelques échantillons que je me procurai étaient d'une si belle qualité, qu'on les évaluait à 320[l]. L'orseille et le tournesol employés dans ces recherches étaient tirés indifféremment de sources diverses, à Liverpool, Londres et Dublin.

Section 1. — *Examen chimique de la* Roccella tinctoria (*Archilweed*).

Après bien des essais, le meilleur traitement à faire subir au lichen pour en extraire les principes particuliers est celui-ci. On le hache très menu, puis on le fait digérer dans des quantités successives d'alcool maintenu juste au-dessous de la température de l'ébullition (environ à 140° Fahrenheit), pendant quelques heures, dans une cornue jointe à un appareil condenseur, pour recueillir et utiliser ensuite

Digitized by Google

la partie volatilisée. Ayant ainsi enlevé toutes les matières solubles à l'alcool, on réunit les liqueurs, et l'on distille au bain-marie jusqu'à évaporer à siccité : on obtient ainsi une masse d'une couleur jaunâtre; on la fait bouillir dans l'eau quelques minutes, et on filtre aussi rapidement que possible la liqueur encore chaude. Le résidu non dissous peut encore être bouilli à l'eau aussi longtemps qu'il paraîtra lui céder quelque chose.

La masse insoluble à l'eau est ensuite traitée par une solution faible de potasse caustique, à la température de 100° Fahrenheit, jusqu'à ce qu'elle cesse de se dissoudre. En général, on n'a qu'une très petite quantité de résidu. La liqueur alcaline soigneusement filtrée, puis rendue légèrement acide par l'acide muriatique, donne un abondant précipité jaune verdâtre, qu'il faut recueillir et laver pour enlever toute trace d'acide. On dissout alors dans une eau ammoniacale faible, et on mêle avec une solution de chlorure de calcium (*chloride of calcium*). Tout précipité qui pourrait se former se sépare par filtration. On traite de nouveau par l'acide muriatique les liqueurs claires d'un jaune verdâtre, on obtient un précipité qui, après avoir été bien lavé, peut être considéré comme la substance pure. C'est à ce corps, comme le premier de la série colorée, que j'ai donné le nom d'*érythriline*. Le précipité, dû au traitement par le chlorure de calcium, et en général fort peu abondant, traité par l'acide muriatique étendu, abandonne une substance blanche, identique, autant que m'a permis d'en juger la petite quantité dont je pouvais disposer, à l'acide rocellique découvert par Heeren et analysé par Liebig. Mais comme ses caractères acides ne sont pas tranchés, j'ai proposé de l'appeler *roccelline*.

Les solutions aqueuses provenant du traitement de l'érythriline déposent par le refroidissement de beaux cristaux d'un aspect analogue à ceux de l'acide borique (*boracic acid*). Leur quantité dépend de l'adresse de l'opérateur. Si l'ébulli-

Digitized by Google

tion et la filtration ont été menées rondement, la liqueur se prend souvent en masses, à cause de la quantité de petits cristaux qui s'en séparent; sinon on en obtient fort peu. Ces cristaux une fois enlevés, on ne peut plus en obtenir par l'évaporation de leurs eaux-mères, et si une liqueur contenant des cristaux est chauffée au point de les redissoudre, il n'en reparaît plus que fort peu par le refroidissement. L'analyse constata que ces cristaux étaient identiques à la pseudo-érythrine découverte par Heeren et analysée par Liebig; mais il sera montré ci-après que ce n'est point, comme le croyait Heeren, un produit accidentel, mais en réalité l'un des plus importants de la série, et qu'il y a beaucoup de raisons pour supposer que l'érythrine de Heeren n'était qu'un mélange d'autres corps. Je crois donc pouvoir, à juste titre, lui donner le nom d'*érythrine*, au lieu du nom de *pseudo-érythrine* qui lui fut donné à tort par Heeren.

La solution aqueuse où se sont déposés les cristaux d'érythrine, est toujours plus ou moins colorée en brun. Evaporée au bain-marie, elle donne une masse brunâtre demi fluide, pouvant à peine être solidifiée par aucune température inférieure à celle où elle commence à se décomposer. La production de cette substance aux dépens de l'érythrine, sa grande solubilité dans l'eau et sa saveur particulièrement amère, prouvent assez qu'elle est l'érythrine amère de Heeren. Je lui conserverai ce nom.

Une forte solution d'érythrine amère, exposée longtemps au contact de l'air, se convertit graduellement, en quelques mois, en une masse de cristaux granulaires doux au toucher, et qu'on peut obtenir blancs en les lavant à chaud avec de l'alcool absolu. Ces cristaux sont le dernier degré de la série; aussi proposerai-je de les désigner du nom de *télérythrine*, le mot τελος indiquant la fin, comme le mot υλη le commencement de la série. On trouve donc les corps suivants, soit à l'état préexistant dans la *Roccella tinctoria*, soit comme produits immédiats résultant du traitement :

Digitized by Google

1°. Érythriline;
2°. Erythrine (la pseudo-érythrine de Heeren);
3°. Erythrine amère;
4°. Télérythrine;
5°. Roccelline (l'acide roccellique d'Heeren).

Généralement parlant, ces substances sont identiques avec celles qu'Heeren découvrit dans le *Parmelia roccella* et le *Leucanora tartarea*, la production finale de la télérythrine ayant échappé à son attention, et son érythrine n'ayant été que de l'érythriline mêlée à quelques substances impures.

Il est singulier cependant que toutes ces substances diffèrent de toutes celles trouvées par Robiquet dans la *Variolaria dealbata*. Je ne pus trouver dans le lichen examiné trace de variolarine ou d'orcine, et certainement la *Variolaria* n'aurait pu contenir d'érythrine ou d'érythriline sans que Robiquet l'eût reconnu. On peut donc conclure qu'il existe au moins deux groupes dans les lichens qui cèdent des couleurs pourprées, ces groupes étant caractérisés par différents principes actifs, mais, comme nous le montrerons plus loin, produisant en dernier lieu, par leur décomposition, la même substance colorée; l'orseille de toutes ces espèces de lichens étant la même pour les besoins des arts, et contenant en réalité la même substance, l'orcéine.

Le lichen, épuisé par l'alcool et ayant fourni les substances ci-dessus mentionnées, cédait à l'eaubouillante une trace d'une matière gommeuse et semblable à l'empois; le reste n'est plus que la fibre ligneuse et quelques sels terreux.

I. *Érythriline.*

Cette substance récemment préparée, surtout quand elle l'a été en peu de temps, est d'une couleur jaunâtre pâle, souvent presque blanche; le plus souvent cependant elle a une teinte verdâtre, venant, je le présume, d'une

Digitized by Google

trace de *chlorophylle,* qui s'y attache et l'accompagne dans toutes ses réactions. Je ne connais aucun moyen de l'en débarrasser; mais la quantité en est si faible, que je ne trouvai pas des échantillons d'érythriline de couleurs très-différentes varier de composition plus que cela n'arrive souvent dans les analyses d'une même substance, qui cependant est pure.

L'érythriline est insoluble dans l'eau froide ou chaude; mais l'ébullition l'altère, et on la trouve alors changée en érythrine amère. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, dans les liqueurs alcalines, d'où la précipite l'addition d'un acide. Elle se combine avec les oxydes métalliques par voie de double décomposition, formant ainsi des sels ou des laques généralement verdâtres. Elle ne paraît pas jouir de propriétés acides; cependant ses dissolutions ne peuvent jamais être obtenues neutres au papier d'essai. Chauffée, l'érythriline fond un peu au-dessus de 212°; chauffée plus fort, elle se décompose sans tendance aucune à se volatiliser.

Son analyse fut ainsi faite :

A. $0^{gr},358$ de matière donna $0^{gr},878$ d'acide carbonique et $0,262$ d'eau;

B. $0,407$ de matière donna $0^{gr},987$ d'acide carbonique et $0,307$ d'eau.

Ce qui donne pour 100 parties :

Carbone.....	67,83	67,06	100,00
Hydrogène.....	8,13	8,37	
Oxygène.....	24,04	24,57	

On arrive ainsi à la formule $C_{22}H_{16}O_6$; ce qui donne

C_{22}.....	134,2	67,71
H_{16}.....	16,0	8,07
O_6.....	48,0	24,22
	198,2	100,00

Digitized by Google

Mêlant une solution ammoniacale d'érythriline, ayant aussi peu d'alcali en excès que possible, avec une solution de nitrate de plomb, et lavant le précipité, on obtint une poudre d'un vert pâle, qui fut séchée à 212° Fahr., puis analysée.

A. $0^{gr},739$ de matière donna, par la méthode de Berzélius, $0^{gr},163$ de plomb métallique et $0^{gr},213$ d'oxyde de plomb;

B. 0 ,710 de matière donna $0^{gr},811$ d'acide carbonique et 0 ,251 d'eau.

La formule résultante est $C_{22}H_{16}O_6 + 2PbO$.

	Théorie.		Expérience.
C_{22}.....	134,2	31,85	31,58
H_{16}.....	16,0	3,79	3,92
O_6.....	48,0	11,39	11,90
PbO_2.....	223,2	52,97	52,60

Il peut paraître plus simple de considérer la formule comme la moitié de la précédente $C_{11}H_8O_3$, et le sel de plomb comme $C_{11}H_8O_3 + PbO$; mais on verra que des circonstances communes aux autres substances de cette série prouvent que l'équivalent contient la formule la plus forte. Une objection plus importante qui naît de la constitution de beaucoup des corps que nous examinerons bientôt, c'est que le nombre des équivalents d'hydrogène n'est pas 16, mais 15. En calculant d'après cette idée, on a

C_{22}.....	134,2	68,06
H_{15}.....	15,0	7,60
O_6.....	48,0	24,34
	197,2	100,00

La teneur en carbone est à peine altérée; mais la différence pour l'hydrogène est considérable. Si l'hydrogène est

Digitized by Google

réellement représenté par 15 atomes, il y a eu 0,67 d'hydrogène de trop, dans un cas.

II. *Érythrine* (1).

Sa constitution et ses propriétés ont été très-bien définies par Heeren. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, très-soluble au contraire dans l'eau bouillante, et se sépare par le refroidissement en lames micacées et brillantes. En dissolution récente dans l'eau, elle est incolore; mais à l'air, et surtout à l'air chaud, elle brunit rapidement, sans pourtant cesser d'être claire et transparente. L'érythrine est alors complétement ou en grande partie décomposée, et par le refroidissement ne dépose aucun cristal.

L'érythrine est très soluble dans l'alcool et l'éther, dans les dissolutions alcalines, d'où elle est précipitée sans altération par un acide. La solution alcaline, exposée à l'air, se colore en peu de temps en brun avec la potasse ou la soude, en rouge vineux avec l'ammoniaque. A la température d'environ 220° Fahr., elle fond sans perdre d'eau. Au-delà elle est décomposée dans les produits ordinaires des matières non azotées, sans volatilisation.

Elle ne précipite aucune solution métallique neutre. La solution ammoniacale d'érythrine, en contact avec le nitrate ou l'acétate de plomb, donne lieu à un abondant précipité blanc, qui contient l'érythrine, et qu'on analysa :

A. 0gr,428 de matière donna 0,947 acide carbonique et 0,239 eau;
B. 0,347 0,769 0,194

Ces résultats et ceux de Liebig conduisent à la formule $C_8H_3O_2$.

		A.	B. Liebig.
Carbone.....	61,19	61,16	60,810
Hydrogène...	6,20	6,31	6,334
Oxygène	32,61	32,53	32,856

(1) Le lecteur doit se rappeler que c'est la pseudo-érythrine d'Heeren.

Digitized by Google

les nombres théoriques étant :

C_5.....	30,5	61,73
H_3.....	3,0	6,04
O_2.....	16,0	32,23
	49,5	100,00

La formule de Liebig est presque identique $C_{20}H_{12,5}O_8$.

La combinaison d'érythrine et d'oxyde de plomb donne les résultats suivants :

A. 0gr,970 donna 0,152 oxyde de plomb et 0,585 plomb métallique;
B. 1 ,088 0,468 acide carbonique et 0,129 eau.

La plus simple formule est $C_5H_3O_2 + 2PbO$, ce qui donne

	Théorie.		Expérience.
C_5.....	30,5	11,18	11,89
H_3.....	3,0	1,10	1,32
O_2.....	16,0	5,87	6,20
PbO_2.....	223,2	81,85	80,59
	272,7	100,00	100,00

La quantité d'oxyde de plomb diffère plus du résultat calculé que dans d'autres circonstances où il va de 81 à 82 pour 100. L'échantillon fut préparé avec aussi peu d'alcali que possible; il est probable qu'une petite quantité d'érythrine en excès fit monter trop haut les éléments organiques, et abaissa l'oxyde de plomb au-dessous de la limite convenable. L'érythrine, comme l'ont prouvé les expériences d'Heeren et les miennes, est l'un des termes d'une série commençant à l'érythriline, et c'est de là qu'on doit partir pour établir des formules qui doivent montrer non-seulement les résultats analytiques, mais expliquer aussi la manière dont ces corps naissent les uns des autres avant qu'on puisse considérer leur histoire comme complète. Comparant donc les formules de l'érythrine et de l'érythriline $C_{22}H_{16}O_6$ et $C_5H_3O_2$, ou $C_{20}H_{12}O_8$, on ne voit aucun moyen simple de les unir, et je suis conséquemment dis-

Digitized by Google

posé à regarder l'érythrine comme contenant dans son équivalent la même quantité de carbone que l'érythriline, et lui assignant par suite la formule $C_{22}H_{13}O_9$ unie à celle de l'érythriline par la substitution de 3 équivalents d'oxygène à 3 équivalents d'hydrogène. Si l'érythriline est $C_{22}H_{15}O_6$, l'érythrine sera $C_{22}H_{12}O_9$. Cependant, comme le prouvent les calculs suivants, on y peut aisément rattacher la valeur de l'hydrogène.

C_{22}....	134,2	61,22	C_{22}...	134,2	61,503
H_{13} ...	13,0	5,93	H_{12}...	12,0	5,500
O_9....	72,0	32,85	O_9....	72,0	32,997
	219,2	100,00		218,2	100,000

Pour l'une ou l'autre de ces formules la composition du sel de plomb concorde d'une manière satisfaisante avec l'expérience :

C_{22}.....	134,2	12,05
H_{13}.....	13,0	1,17
O_9.....	72,0	6,47
8 PbO.....	892,8	80,31
	1112,0	100,00

La différence entre 12 et 13 d'hydrogène est ici insensible. Il est très-intéressant de savoir si l'érythrine d'Heeren doit être considérée comme une substance particulière et indépendante, ou comme ayant été sous une forme impure l'une des substances que j'ai trouvées. Le soin avec lequel Heeren traita les substances qu'il décrivit, rend improbable qu'il ait pu examiner son érythrine de tant de manières, sans s'apercevoir que c'était un mélange, si c'en était un; bien plus, il assigne à l'érythrine deux caractères qui n'appartiennent à aucun des corps que je viens de

Digitized by Google

décrire : 1° l'insolubilité dans l'éther ; 2° la volatilisation partielle sous l'influence de la chaleur. D'ailleurs, s'il avait obtenu l'érythrine pure, il n'est pas probable qu'il aurait envoyé de la pseudo-érythrine à Liebig, sans lui envoyer aussi l'érythrine, la plus importante des deux. Cette probabilité est corroborée par le fait qu'il trouva que le principe actif de la *Lecanora tartarea* n'était nullement identique avec l'érythrine, malgré de fortes analogies. La conversion de son érythrine en pseudo-érythrine par l'ébullition dans l'alcool, indique ou l'identité de l'érythriline avec son érythrine, ou que son érythrine était un mélange de véritable érythrine avec quelques autres substances moins solubles dans l'alcool et à peine dans l'éther, ce que je considère comme très probable. On peut se débarrasser de la difficulté, en supposant que les trois lichens *Roccella tinctoria, Parmelia roccella, Lecanora tartarea,* contiennent tous des corps caractéristiques, primitivement différents, qui ont tous la propriété commune de produire la pseudo-érythrine et les matières résultant de sa décomposition. Mais, bien qu'en un certain point, appuyé sur l'exemple de la *Variolaria dealbata* qui contient l'orcine et pas d'érythrine, je considère cette idée comme moins probable que de supposer un mélange dans l'érythrine d'Heeren. Aussi ai-je donné à sa pseudo-érythrine le nom d'*érythrine*.

III. Érythrine amère. — *Amarythrine.*

Cette substance se forme quand l'érythrine est dissoute à l'eau chaude et exposée quelques jours à l'action de l'air. Son existence fut pleinement constatée par Heeren, et je ne propose de modifier son nom que pour le rendre plus conforme aux principes de notre langue. L'amarythrine a une saveur douce et amère qui lui est particulière, qui, comme son odeur, est celle du caramel. Elle est très soluble dans l'eau, bien moins dans l'alcool et pas du tout dans l'éther ; elle a

Digitized by Google

tant d'affinité pour l'eau, qu'on ne peut l'obtenir solide sans lui faire subir une décomposition partielle ; exposée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré, elle ne montre aucune tendance à se solidifier et reste pendant des semaines dans une étuve à 200° Fahr., parfaitement liquide ; chauffée au bain d'huile ou à la lampe, elle peut perdre son eau, mais la masse brune qu'on obtient est évidemment altérée au point d'être impropre à l'analyse.

La solution d'amarythrine dans l'eau est d'une pâle couleur brune, parfaitement neutre au papier d'essai. Avec les sels métalliques ordinaires, elle fournit des précipités qui séchés sont d'une couleur brun rougeâtre. La composition de ces sels est parfaitement définie, et l'on peut en déduire celle de l'amarythrine. Le précipité qui se forme d'abord avec le nitrate de plomb, et la seconde portion produite quand on neutralise par l'ammoniaque la liqueur acide surnageant, ont tous deux exactement la même composition :

A. $0^{gr},491$ d'amarythrate de plomb, la liqueur étant acide, donna $0^{gr},208$ oxyde de plomb et $0^{gr},015$ de plomb métallique; $0^{gr},565$ de matière donna $0^{gr},569$ acide carbonique, et $0^{gr},151$ eau.

B. $0^{gr},970$ du précipité obtenu en neutralisant la liqueur acide de A donna $0^{gr},963$ acide carbonique, et $0^{gr},238$ d'eau.

$1^{gr},122$ de la même substance donna $0^{gr},237$ oxyde de plomb et 0,260 de plomb métallique.

Ces substances avaient été séchées à 212° F. dans l'appareil à courant d'air de M. Liebig.

Ces résultats donnent la composition en centièmes :

Digitized by Google

	A		B	
Carbone.....	27,92		27,46	
Hydrogène.....	2,96	100	2,72	100
Oxygène.....	23,50		23,92	
Oxyde de plomb.	45,62		45,90	

La plus simple formule qui puisse expliquer ces résultats est $C_{11} H_6 O_7 + PbO$, qui a une relation simple avec celle de l'érythriline $C_{11} H_8 O_8$. Pour montrer cependant la connexion entre l'érythrine et l'érythriline, le nombre des équivalents de carbone est pris pour 22, et alors l'origine de l'amarythrine est fort simple. L'érythrine étant $C_{22} H_{18} O_{18}$, l'amarythrine est $C_{22} H_{18} O_{14}$, étant formée par l'absorption de 5 équivalents d'oxygène. Nous avons mis ci-dessous les résultats calculés des deux formules :

C_{11}...	67,1	27,88	C_{22}...	134,2	27,805
H_6....	6,0	2,49	H_{18}...	13,0	2,690
O_7....	56,0	23,26	O_{14}...	112,0	23,225
OPb...	111,6	46,37	2PbO.	223,2	46,280
	240,7	100,00		482,4	100,000

Tous deux concordent avec l'expérience; le dernier cependant est celui qui s'y conforme le mieux.

IV. Télérytrine.

Quand l'amarythrine semi fluide est exposée plusieurs mois à l'air, elle se change graduellement en une masse de cristaux granulaires très déliés et d'une couleur jaune brunâtre. Ils sont très solubles à l'eau, mais moins solubles à l'alcool, qui peut sans grande perte les laver d'un excès d'amarythrine non altérée et les donner presque entièrement blancs. On peut à peine les purifier par une seconde cristallisation; car, en les redissolvant, la solution peut rester longtemps sans produire de cristaux. Elle est insoluble dans l'éther.

Digitized by Google

La télérythrine est neutre au papier d'essai ; elle se combine avec les oxides métalliques en formant des précipités presque blancs. Sa saveur est d'une douce amertume. L'ammoniaque agit bien moins rapidement que sur le corps précédemment décrit; mais, en dernier lieu, la liqueur ammoniacale devient d'un rouge vineux foncé.

Les analyses suivantes furent faites sur la télérythrine cristallisée, séchée soigneusement par la pression entre des doubles de papier absorbant, mais sans l'exposer à la chaleur.

A. $0^{gr},506$ de matière donna $0^{gr},819$ acide carbonique et $0,172$ d'eau;

B. $0,473$ de matière donna $0,775$ acide carbonique et $0,156$ d'eau;

ce qui conduit à la formule $C_{22}H_{10}O_{19}$, et donne, en centièmes, la composition suivante :

		Théorie.	A.	B.
C_{22}	134,2	45,31	44,79	45,35
H_{10}	10,0	3,37	3,78	3,67
O_{19}	152,0	51,32	51,43	50,98
	296,2	100,00	100,00	100,00

Ces cristaux furent ensuite exposés à un courant d'air sec dans l'appareil dessiccateur de M. Liebig, mais ils ne perdirent pas d'eau.

Pour déterminer la composition des sels de télérythrine, le précipité produit dans une solution de sous-acétate de plomb séché à 212° Fahrenheit fut analysé :

A. $1^{gr},180$ de matière donna $0^{gr},691$ de plomb métallique et $0,037$ d'oxyde de plomb;

$1,982$ de matière donna $1^{gr},097$ acide carbonique et $0,230$ d'eau.

B. $1,124$ de matière donna $0^{gr},628$ acide carbonique et $0,158$ d'eau ;

Digitized by Google

1gr,162 de matière donna 0gr,127 oxyde de plomb et 0,604 plomb métallique.

Ce qui conduit à la formule $C_{22}H_9O_{18} + 5PbO$; et la composition en centièmes est :

	Théorie.		A.	B.
C_{22}.....	134,2	15,88	15,29	15,46
H_9.....	9,0	1,07	1,30	1,56
O_{18}.....	144,0	17,04	17,22	15,94
$5PbO$....	558,0	66,01	66,19	67,04
	845,2	100,00	100,00	100,00

La télérythrine dérive donc de l'amarythrine, où 4 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 4 équivalents d'oxygène; en sorte que voici la série complète des réactions :

$$\text{Érytriline} = \frac{C_{22}H_{16}O_6}{-H_3+O_3},$$

$$\text{Érythrine} = \frac{C_{22}H_{13}O_9}{+O_5},$$

$$\text{Amarythrine} = \frac{C_{22}H_{13}O_{14}}{-H_4+O_4},$$

$$\text{Télérythrine} = C_{22}H_9O_{18}.$$

Il paraît donc que les changements de composition des corps primitivement contenus dans la *Roccella tinctoria* viennent seulement de l'action oxidante de l'air dans chacune de ces phases; ils peuvent donner par l'ammoniaque la substance rouge vineux qui est le commencement de la série de l'orseille : c'est cependant l'amarythrine qui produit le mieux ce résultat. Nous allons maintenant étudier la nature exacte de ces produits intéressants, tels qu'ils existent dans l'orseille du commerce préparée avec diverses espèces de lichen.

Section II. *Examen chimique de l'orseille du commerce.*

L'orseille qui faisait l'objet de mes recherches est préparée en traitant, à la manière ordinaire, par des liqueurs ammoniacales impures, les lichens préalablement réduits en

Digitized by Google

pulpe. La complète production de l'orseille exige un temps considérable, et l'on verra plus bas que l'orseille est une transition d'un degré à un autre, et que, dans ces conditions variées, la nature de sa matière colorante est tout-à-fait différente.

Pour séparer les substances contenues dans l'orseille, le meilleur procédé est le suivant : On acidifie légèrement par l'acide muriatique une certaine quantité d'orseille, puis on évapore avec soin à siccité complète. La masse sèche est bouillie dans l'esprit-de-vin jusqu'à ce qu'il vienne à ne se colorer que légèrement. Les liqueurs alcooliques sont alors réunies, mêlées et distillées à siccité au bain-marie, ce qui donne une masse d'un rouge cramoisi foncé. On lave alors à l'eau froide, jusqu'à ce qu'on ait enlevé toutes les traces de sel ammoniacal; on sèche la poudre, et on la fait digérer à chaud dans l'éther sulfurique, tant que ce liquide se colore sensiblement. On en chasse les dernières traces en soumettant la matière à une température de 212° pendant deux heures, et la substance colorante de l'orseille reste en belle poudre cramoisie. Cette substance admet deux modifications : l'une, l'orcéine de MM. Robiquet et Dumas; et l'autre lui étant unie de très-près; je les distinguerai par les noms de *alpha-orcéine* et *béta-orcéine*. Les solutions éthérées d'une belle couleur cramoisie sont ensuite évaporées à sec au bain-marie; il reste une masse semi fluide, d'une nature huileuse, tachant le papier, et liquide complétement à une chaleur modérée. Au bout de quelques jours, un peu d'orcéine s'en sépare graduellement, et, pour l'en débarrasser avec plus de sûreté, il faut la dissoudre dans la plus petite quantité d'éther possible, décanter la solution pour la séparer de l'orcéine pulvérulente qui reste sans se dissoudre, et alors évaporer, d'abord à une chaleur très modérée, et, en dernier lieu, en maintenant longtemps à 212° pour être sûr de bien chasser l'éther. La substance ainsi obtenue n'est pas toujours uniforme : je la nomme acide érythroléique. La

Digitized by Google

masse qui a résisté à l'alcool doit ensuite être bouillie plusieurs fois avec de l'eau. D'abord la liqueur prend une teinte gris-rose à cause de quelques traces d'orcéine; alors se dissout une substance qui colore l'eau en jaune d'or, et il en reste une autre d'un rouge foncé apparemment insoluble à l'eau. La coloration jaune ne peut venir d'aucune particule de cette substance; car, lorsque la liqueur jaune est évaporée, elle laisse une membrane ou une matière solide qui n'est pas rouge, mais jaune. La substance jaune est donc probablement une matière particulière semblable à la *gelbe materie* de Heeren; mais, à cause des quantités minimes que je pus obtenir, je ne puis en dire autre chose, sinon que les alcalis ne paraissent pas altérer sa couleur. Il faut encore séparer la substance insoluble à l'eau, de fibres végétales provenant de filaments de lichen non décomposés et de quelques matières terreuses. Pour cela on la fait bouillir avec une faible solution de potasse caustique qui la dissout rapidement, en se colorant d'un rouge vineux, mais sans nuance de pourpre. En neutralisant la solution par un acide, il ne se fait pas de précipité; mais, si la solution est évaporée à siccité, puis lavée pour enlever le sel de potasse, la matière demeure pure : c'est à cette matière que je donne le nom d'azoérythrine.

L'orseille du commerce est donc composée de 3 éléments : l'orcéine, l'acide érythroléique et l'azoérythrine. Chacun des deux premiers admet deux modifications, et de plus il y a la matière jaune. Il est important maintenant de voir comment ces résultats s'accordent avec ceux de Heeren, en examinant les produits de son érythrine au contact de l'air et de l'ammoniaque.

Toujours son lichen rouge (*Flechtenroth*) s'identifie avec l'orcéine.

L'azoérythrine s'assimile au pigment rouge vineux de Heeren, en ce qu'elle n'est pas colorée en violet par les alcalis. Il paraît cependant la regarder comme soluble dans

Digitized by Google

l'eau, tandis que réellement c'est sa combinaison avec un alcali qui a cette propriété. Comme il opérait sur une solution ammoniacale, il y a toute espèce de raison à regarder les substances comme identiques.

3°. La substance jaune est seulement mentionnée par Heeren comme un produit accidentel.

4°. Heeren ne rencontra pas l'acide érythroléique ; à la vérité, comme il opérait sur l'érythrine, il ne pouvait le trouver.

Les recherches d'Heeren ayant ainsi de beaucoup anticipé sur mes résultats, il me faut justifier les changements que j'ai faits à sa nomenclature. J'ai préféré le mot d'orcéine à celui de lichen rouge, parce que les travaux de Robiquet et de Dumas l'ont tellement fixé dans la science, que peu de personnes consentiraient à l'admettre de nouveau ; d'ailleurs il s'adapte moins bien à la nomenclature anglaise et française.

En analysant les substances de ce groupe qui contiennent du nitrogène, on a pris les précautions ordinaires pour éviter la formation d'oxide d'azote. La partie antérieure du tube, sur 3 pouces de longueur, était toujours occupée par du cuivre métallique pur, en rognures aplaties ou en poudre grossière récemment réduite par l'hydrogène.

Azoérythrine.

Bien qu'une quantité considérable de la matière solide de l'orseille paraisse insoluble dans l'alcool, cependant quand on a suivi le procédé décrit, l'azoérythrine se trouve en quantité si minime, qu'il est nécessaire d'opérer sur des quantités d'orseille considérables.

Insoluble à l'eau, à l'alcool, à l'éther, elle se dissout dans les alcalis en les colorant de rouge vineux. Cette solution n'est pas précipitable par les acides. Avec l'acétate de plomb et autres sels métalliques, on a des précipités rouge-brun ;

Digitized by Google

chauffée, elle donne de l'eau et des produits pyrogénés, mais elle ne se fond ni ne se volatilise; et je ne pus découvrir parmi les produits d'une température modérément élevée aucune trace d'orcéine, comme on aurait dû en trouver, d'après Heeren; en chauffant son pigment rouge vineux on a une vapeur non azotée et production de lichen rouge. La quantité de matière dont je pouvais disposer était néanmoins si petite, que je ne puis révoquer en doute l'assertion d'Heeren.

L'analyse est sujette à difficulté, à cause de la possibilité d'y trouver des traces d'une autre substance également insoluble à l'alcool, très peu soluble à l'eau, et qui, bien qu'un élément distinct du tournesol (*litmus*), peut se trouver cependant dans l'orseille. Cette substance azolitmine est bleuie par les alcalis; et quand la solution alcaline d'azoérythrine a une teinte bleuâtre ou violette, on doit y compter sur la présence de l'azolitmine et sur l'impossibilité d'obtenir de bons résultats numériques.

Voici l'analyse d'un échantillon pur d'azoérythrine : $0^{gr},300$ de matière, desséchée à 212° F^{t}., donna 0,421 d'acide carbonique et 0,154 d'eau.

Pour déterminer le nitrogène, j'adoptai la méthode d'estimer les gaz en volume, étant sûr de la graduation exacte de mes tubes.

Tube.	$CO_2 + N.$	N.	CO_2.	N.	CO_2.
A	464 donna	21	et 443 ::	1 :	21,1
B	205	9	196 ::	1 :	21,8
C	242	11	231 ::	1 :	20,0
D	359	17	342 ::	1 :	20,1

Toutes les erreurs tendent à augmenter la teneur en nitrogène, et je crois que le vrai résultat est 1 de nitrogène pour 22 de carbone; ce qu'exprime la formule $C_{22}H_{19}NO_{22}$.

Digitized by Google

	Théorie.		Expérience.
C_{22}....	134,2	39,09	38,80
H_{19}....	19,0	5,53	5,70
O_{22}....	176,0	51,27	55,50
N.....	14,1	4,11	
	343,3	100,00	100,00

Une portion de la combinaison rouge-brun d'azoérythrine avec l'oxyde de plomb, préparée en mêlant une dissolution d'azoérythrine dans la potasse, puis neutralisée par l'acide acétique, avec une solution tribasique d'acétate de plomb, fut analysée après avoir été séchée à 180° Fahr.

0^{gr},657 donna 0,456 acide carbonique et 0,177 eau;
0 ,746 0,112 plomb métallique et 0,251 ox. de plomb.

Ces résultats sont exprimés par la formule $C_{22}H_{19}NO_{22}3PbO$.

	Théorie.		Expérience.
C_{22}....	134,2	19,79	19,33
H_{19}....	19,0	2,80	3,00
O_{22}....	176,0	28,03	27,88
N.....	14,1		
3PbO..	334,8	49,38	49,79
	678,1	100,00	100,00

Ces nombres confirment l'analyse de la substance faite hors de toute combinaison. On peut remarquer la permanence des 22 atomes de carbone qui caractérisent ce groupe de corps parmi lesquels l'érythryline est celui d'où paraît dériver le plus simplement l'azoérythrine.

1 équivalent d'érythryline	C_{22} H_{16} O_6
1 équivalent d'ammoniaque.....	H_3 N
16 équivalents d'oxygène.....	O_{16}
1 équivalent d'azoérythrine.....	C_{22} H_{19} O_{22} N

Digitized by Google

Pour expliquer la formation de l'azoérythrine, il faut supposer que l'amarythrine fixe 3 équivalents d'eau.

1 équivalent d'amarythrine.....	$C_{22}\ H_{13}\ O_{14}$
1 équivalent d'ammoniaque.....	$H_3\ N$
3 équivalents d'eau.....	$H_3\ O_3$
5 équivalents d'oxygène.....	O_5
1 équivalent d'azoérythrine.....	$C_{22}\ H_{19}\ O_{22}\ N$

La fixation de ces 3 équivalents d'eau, de manière à ne pouvoir être chassés par la combinaison avec l'oxyde de plomb, ne me paraît pas très-vraisemblable; mais si l'on pouvait les éliminer et réduire la formule à celle-ci $C_{22}H_{16}O_{19}N$, on se débarrasserait d'une difficulté dans la production de l'orcéine. Il est possible que l'analyse du sel d'argent montre qu'on peut remplacer ces 3 équivalents d'eau, ou qu'une température plus élevée les chasse.

II. *Orcéine.*

Elle est d'une belle couleur rouge, peu soluble à l'eau, qu'elle colore cependant d'une belle nuance, et d'où elle est totalement précipitée par l'addition d'un sel neutre. Elle est très soluble dans l'alcool, qu'elle colore en écarlate, et d'où l'eau la précipite. Elle est à peine soluble dans l'éther. L'orcéine se dissout aisément dans la potasse ou l'ammoniaque, en donnant une magnifique liqueur pourpre, couleur de l'orseille ordinaire, d'où l'on peut retirer la matière colorante par l'addition d'un excès de sel commun. Un orcéinate alcalin donne, avec les sels métalliques, des laques d'un beau pourpre de nuances diverses, qui cependant perdent beaucoup de leur lustre en séchant. En commençant l'analyse, je trouvai de grandes différences dans les résultats, qui cependant tombaient toutes sur l'oxygène; enfin, après de nombreuses analyses, je pus me convaincre que l'orcéine préparée de l'orseille est très-souvent un mélange de deux sub-

Digitized by Google

stances dont les proportions varient avec l'âge de l'orseille, la plus ancienne contenant l'orcéine oxidée au plus haut degré.

Je propose de nommer ces substances alpha-orcéine et béta-orcéine. Elles sont identiques dans toutes les propriétés chimiques essentielles; même degré de solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elles donnent la même liqueur pourpre avec les alcalis, et les mêmes laques pourprées avec les oxydes métalliques; et en tous cas on ne peut les distinguer que par leur analyse.

Tube.	$CO_2 + N$.	N.	CO_2.	N.	CO_2.
A	600	31,4	568,6 ::	1 :	18,1
B	151	7,8	143,2 ::	1 :	18,3
C	552	28,3	523,7 ::	1 :	18,5
D	373	19,0	354,0 ::	1 :	18,6
E	226	11,5	214,5 ::	1 :	18,7

Ces résultats, qui concordent d'une manière remarquable, fixent le carbone à 18 atomes pour 1 d'azote. C'est la même proportion qu'établit M. Liebig; et par conséquent, le rapport :: 16 : 1 assigné par M. Dumas était au-dessous de la vérité.

A. *Analyse de l'alpha-orcéine.*

A. $0^{gr},302$ donna 0,829 acide carbon. et 0,192 eau;
B. 0,417 0,950 0,229

Ce qui mène à la formule $C_{18}H_{10}NO_8$.

		Théorie.	Expér. A.	Expér. B.
C_{18}...	109,8	63,14	63,32	63,04
H_{10}...	10,0	5,75	5,89	6,11
N	14,1	8,11	30,79	30,85
O_8....	40,0	23,00		
	173,9	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

Une solution ammoniacale d'alpha-orcéine décomposée par l'acétate de plomb, et la liqueur neutralisée par l'acide acétique, produisit un beau précipité pourpre qui, séché à 212°, donna les résultats suivants :

0,531 donna 0,409 acide carbon. et 0,106 eau;
0,354 0,162 ox. de plomb et 0,067 plomb métallique;

et par suite on a $C_{18} H_{10} NO_8 + 3PbO$.

		Théorie.	Expérience.
C_{18}....	109,8	21,58	21,29
H_{10}....	10,0	1,97	2,21
N.....	14,1	10,63	10,37
O_8....	40,0		
3PbO..	334,8	65,82	66,13
	508,7	100,00	100,00

B. *Analyse de la béta-orcéine.*

On eut soin de la dessécher à 212° dans l'appareil de Liebig.

A. 0^{gr},201 donna 0,402 acide carbonique et 0,097 eau;
B. 0 ,248 0,493 0,113
C. 0 ,381 0,752 0,169

Ce qui donne en centièmes :

	A	B	C
Carbone.....	55,30	54,97	54,58
Hydrogène.....	5,35	5,07	4,92
Oxygène et azote..	39,35	39,96	40,50
	100,00	100,00	100,00

Il semble que dans la dernière analyse on a perdu 1 p. 100 de la matière. La formule déduite serait $C_{18} H_{10} NO_8$.

Digitized by Google

C_{18}.....	109,8	55,45
H_{10}.....	10,0	5,05
N.....	14,1	39,50
O_8	64,0	
	197,9	100,00

Elle contient 3 équivalents d'oxygène de plus que l'alpha-orcéine. Pour déterminer la constitution de la béta-orcéine dans ses sels, on traita par l'acétate de plomb la solution ammoniacale, après avoir neutralisé par l'acide acétique; on recueillit le précipité pourpre et on le sécha dans une étuve à 180° Fahr. Il contenait encore de l'eau combinée, et, pour le rendre anhydre, on le sécha à 212° dans l'appareil de Liebig. 1^{gr},600 de matière donna 1,377 de substance sèche; d'où l'on tire qu'il y avait 13,94 pour 100 d'eau combinée. On analysa le sel anhydre.

A. 1^{gr},111 donna 0,313 ox. de plomb et 0,345 plomb mét.
0 ,710 0,526 acide carb. et 0,131 eau.

B. 0^{gr},642 d'une autre quantité séchée au bain d'huile à 250° Fahr., donna 0,443 acide carbonique et 0,105 eau.

0^{gr},314 donna 0,198 oxyde de plomb.

La formule serait C_{18} H_{10} N O_8 + 3PbO.

Cette combinaison sèche, quand on la précipite à 150°, paraît retenir 9 équivalents d'eau, ce qui donnerait 13^{gr},2 pour 100. On en a obtenu 13,97.

Une combinaison de béta-orcéine avec l'oxyde de cuivre fut préparée avec les mêmes précautions. On la sécha dans une étuve jusqu'à ce qu'elle eût cessé de perdre de son poids. Elle était d'une riche teinte pourpre foncé.

1^{gr},113 séché dans l'appareil de Liebig à 212° donna 0,997 de matière sèche, ce qui indiquait 10,6 d'eau pour 100.

Digitized by Google

0gr,721 de la substance hydratée chauffée jusqu'à brûler toute la matière organique, donna un mélange de cuivre et d'oxyde de cuivre qui, humecté d'acide nitrique et calciné de nouveau, donna 0,209 d'oxyde de cuivre correspondant à 29 pour 100 pour la matière hydratée, et à 32,37 pour 100 pour la substance sèche. Ces résultats indiquent la formule $C_{18}H_{14}N.\ O_{12} + 3\,CuO$ pour la substance séchée à 212°.

	Théorie.		Expérience.
C_{18}....	109,8	31,14	30,68
H_{14}....	14,0	3,96	3,92
N	14,1	31,22	33,03
O_{12}....	96,0		
3CuO..	118,8	33,68	32,37
	352,7	100,00	100,00

La substance contenait encore 4 atomes d'eau, la formule réelle étant $C_{18}\,H_{10}\,N\,O_8 + 3CuO + 4HO$. Séchée à 150°, elle paraît en avoir eu 4 atomes de plus, ce qui donnerait 9,3 p. 100 d'eau d'hydratation, ou 5 atomes qui donneraient 11,3 p. 100 d'eau; le résultat obtenu en indique 10,6. Je crois très probable que dans le précipité récent la formule est $C_{18}H_{10}NO_8 + 3CuO + 9HO$. On peut donc regarder comme établi que la béta-orcéine est identique avec l'orcéine découverte par Robiquet et analysée par M. Dumas, et que la formule $C_{18}H_{10}NO_8$ proposée par M. Liebig est la vraie expression de sa composition.

En analysant l'orcéine, M. Dumas obtint 55,9 pour 100 de charbon, tandis que la formule qu'il adopta n'en comporte que 55,3. Je l'attribuerais à la présence d'un peu d'alpha-orcéine; car ses résultats expriment la composition des mélanges des deux orcéines qui existent généralement dans l'orseille. Le carbone se trouve alors être de 56 à 57 p. 100, et quelquefois on retrouve précisément les nombres de M. Dumas. Mais, en considérant la coexistence presque constante de

Digitized by Google

l'alpha-orcéine, il est certain que la valeur inférieure est la meilleure. Il est bien plus rare de trouver le carbone approchant de la quantité contenue dans l'alpha-orcéine. M. Dumas suppose que la formule est confirmée par l'analyse du sel d'argent, qui contient 58,6 d'oxide d'argent, pendant que la théorie en demande 58. La vraie formule d'un sel bibasique donnant 54 p. 100 d'oxyde d'argent, je crois que la différence vient du mélange d'un sel encore plus basique, produit par le présence d'un léger excès d'ammoniaque dans la dissolution d'orcéine. L'ébullition dans l'ammoniaque ne peut, à la vérité, chasser entièrement l'excès d'ammoniaque de manière à laisser une combinaison neutre; et, pour former des sels définis, je trouvai indispensable d'ajouter un mélange de petites quantités d'acide, de façon à laisser neutre le liquide surnageant. L'acide étant en excès, le précipité se charge d'un peu d'orcéine entraînée. Il faut continuer le lavage jusqu'à ce que les liqueurs filtrées deviennent pourpres, à cause de la dissolution d'un peu de sel d'orcéine.

Pour déterminer la composition de la combinaison violette d'ammoniaque et d'orcéine, on exposa $0^{gr},273$ de béta-orcéine dans un courant d'ammoniaque sèche jusqu'à ce que le poids cessa d'augmenter. La combinaison eut lieu avec dégagement de chaleur, et le poids final fut de 0,295. A une température de 212°, dans un courant d'air, l'ammoniaque fut complétement chassée, et la béta-orcéine laissée sans altération. Cette proportion d'ammoniaque correspond à 8,06 absorbés par 100 de béta-orcéine, ce qui se rapproche du résultat théorique 8,58 répondant à 1 atome. La combinaison violette est donc $C_{18}H_{10}N\,O_8 + NH_3$, et j'ai trouvé que la béta-orcéine, séchée à 150° Fahr., retient 1 équivalent d'eau qu'elle perd à 212°, et que par suite les corps $C_{18}H_{10}N\,O_8 + AdH$ et $C_{18}H_{10}N\,O_8 + OH$ sont équivalents entre eux. Cet hydrate de béta-orcéine est d'une nuance bien plus légère que le composé anhydre, et l'on montrera plus

Digitized by Google

tard qu'un corps correspondant $C_{18}H_{10}N_8 + SH$ est susceptible de se former.

La plus importante question de l'histoire philosophique de ces corps, celle de leur origine, doit maintenant être discutée, et il n'y a pas de doute que la béta-orcéine est formée par l'oxidation graduelle de l'alpha-orcéine. Dans le cas de l'orseille provenant de la *Variolaria dealbata* dont la substance primitive est l'orcine, on conçoit aisément la formation de l'orcéine. L'orcine sèche étant $C_{18}H_7O_8$, ne demande que la combinaison de 1 atome d'ammoniaque et de 2 ou 5 d'oxygène pour former l'une ou l'autre variété d'orcéine. Mais pour l'orseille ordinaire provenant de la *Parmelia* ou de la *Roccella*, la transition de la série érythrine à la série orcéine devient plus compliquée ; car il faut enlever de l'hydrogène, et de plus 4 équivalents de carbone.

L'azo-érythrine forme probablement la transition entre les deux groupes, et l'on en peut facilement expliquer l'origine de l'alpha-orcéine.

1 équivalent d'azoérythrine est.....	$C_{22}H_{19}NO_{22}$		
Il en abandonne 4 d'acide carbonique.....	C_4		O_8
et 9 d'eau.....		H_9	O_9
1 équivalent d'alpha-orcéine sera	$C_{18}H_{10}NO_5$.		

La petite quantité d'azoérythrine que j'ai toujours trouvée me fait supposer qu'elle est décomposée aussitôt que formée, et que les deux orcéines peuvent être considérées comme dérivant de l'amarythrine. On a en effet :

1 équivalent d'amarythrine.....	$C_{22}H_{13}$		O_{14}
— d'ammoniaque.....	H_3	N	
5 équivalents d'oxygène.....			O_5
produisent	$C_{22}H_{16}$	N	O_{19}
4 équivalents d'acide carbonique....	C_4		O_8
6 équivalents d'eau.....	H_6		O_6
1 équivalent d'alpha-orcéine.....	$C_{18}H_{16}$	N	O_5
	$C_{22}H_{16}$	N	O_{19}

Digitized by Google

Il est cependant plus vraisemblable que l'amarythrine se change tout entière en azoérythrine avant de devenir orcéine, et qu'alors l'azoérythrine ait la formule $C_{24}H_{16}NO_{19}$, les 3 équivalents d'eau qui s'y trouvent étant susceptibles d'être éliminés.

Il est aussi possible de faire dériver la béta-orcéine de la télérythrine.

1 équivalent de télérythrine.....	$C_{22}H_9O_{18}$
1 équivalent d'ammoniaque.....	H_3N

donneraient

4 équivalents d'acide carbonique...	C_4O_8
2 équivalents d'eau.....	H_2O_2
1 équivalent de béta-orcéine.....	$C_{18}H_{10}O_8N$
	$C_{22}H_{12}O_{18}N$

Je ne crois pas que cette réaction ait jamais lieu dans la fabrication de l'orseille. En contact avec l'air et l'ammoniaque, l'érythriline peut à peine dépasser l'état d'amarythrine et l'azoérythrine, en dérivant de cette dernière par la combinaison de l'ammoniaque; l'alpha-orcéine est formée en dernier lieu.

Acide érythroléique.

C'est la substance pourpre distinguée par sa consistance demi liquide à la température ordinaire, et sa solubilité dans l'éther et dans l'alcool. Il est presque insoluble à l'eau, qu'il teint cependant; tout-à-fait insoluble dans l'huile de térébenthine. Soluble dans les liqueurs alcalines, et pouvant en être précipité par un sel acide ou neutre, il forme des laques pourpres avec les oxydes.

L'acide érythroléique ne contient pas de nitrogène.

$0^{gr},318$ donna $0^{gr},744$ acide carbonique et $0^{gr},267$ d'eau.

La formule serait $C_{26}H_{22}O_8$, donnant

	Théorie.		Expérience.
C_{26}.....	158,6	64,84	64,70
H_{22}.....	22,0	9,00	9,33
O_8.....	64,0	26,16	25,97
	244,6	100,00	100,00

Digitized by Google

Une portion d'une belle combinaison pourpre-cramoisi avec l'oxyde de plomb, séchée dans l'appareil de Liebig au bain d'huile à 250°, donna

pour $0^{gr},578$ $0^{gr},913$ acide carb. et $0^{gr},325$ d'eau;
$0^{gr},255$ $0^{gr},061$ pl. métall. et 0,015 oxyde de plomb.

La formule résultante serait $C_{26}H_{22}O_8 + PbO$, donnant :

	Théorie.	Expérience.
C.....	44,53	43,41
H.....	6,18	6,24
O.....	17,96	18,71
PbO....	31,33	31,64
	100,00	100,00

J'examinai, en outre, beaucoup d'échantillons, qui donnèrent pour rapport du carbone à l'hydrogène celui de 26 à 22, tandis que la teneur en oxygène n'était pas toujours constante. Je trouvai cette substance pourpre soluble à l'éther. Les variations indiquées par l'analyse proviennent de la présence d'une autre matière demi liquide, soluble dans l'éther, de couleur pourpre, et que j'appelai érythroléine. Ces deux corps sont aussi rapprochés que les deux orcéines, et comme elles seulement distinguables par l'analyse.

Indépendamment de l'érythriline, je constatai l'existence en quantité minime de l'acide rocellique d'Heeren, qui le regardait comme distinct des corps colorants. Il avait raison en ce qui concerne l'orcéine propre; mais, en considérant sa composition, on peut à peine douter qu'il soit la source de l'acide érythroléique. Une analyse de Liebig, en laquelle on peut avoir toute confiance, donna les résultats suivants $C_{16}H_{16}O_4$.

	Théorie.	Expérience.
Carbone.....	67,05	67,94
Hydrogène.....	10,95	10,76
Oxygène.....	22,00	21,30
	100,00	100,00

Digitized by Google

Liebig remarque que la formule $C_{17}H_{17}O_4$ concorde encore mieux avec ses résultats; mais il préfère l'autre comme plus simple. On ne peut cependant adopter une formule qui comporte moins de charbon et d'hydrogène qu'on n'en a trouvé dans l'analyse d'une substance pure. La seule confirmation de cette formule se trouve dans une expérience d'Heeren, qui trouva que le rocellate de chaux contenait 15,9 de chaux p. 100. L'oxygène de ce sel est le quart de celui de l'acide rocellique. Je ne crois pas qu'on puisse faire beaucoup de cas de ce résultat isolé; et, comme cet acide rocellique est le seul élément hydrogéné du lichen pouvant permettre la formation de l'acide érythroléique, je proposerai, comme plus probable, la formule $C_{26}H_{24}O_6$.

C_{26}.....	158,6	68,78	67,94
H_{24}.....	24,0	10,40	10,76
O_6.....	48,0	20,82	21,30
	230,6	100,00	100,00

Un sesquisel de cet acide ($C_{26}H_{24}O_6+\frac{3}{2}CaO$) donnerait 15,6 de chaux; et ce fut lui peut-être qu'Heeren analysa.

Adoptant la formule précédente, on montre aisément la formation de l'acide érythroléique.

1 équivalent de rocelline (acide rocellique).. $C_{26}H_{24}O_6$
H_2+O_2

1 équivalent d'acide érythroléique..... $C_{26}H_{22}O_8$

Les éléments caractéristiques de l'orseille, l'azoérythrine, l'alpha-orcéine, l'acide érythroléique, la béta-orcéine ayant été décrits, je passerai à la seconde partie de mon sujet, la composition du tournesol ordinaire.

(*La 2me partie au prochain numéro.*)

Digitized by Google

Sur l'électricité développée par une condensation partielle de la vapeur d'eau;

Par M. Charles SCHAFHAEUTL, docteur-médecin.

La première lettre que M. Armstrong adressa au professeur Faraday donna lieu à un intéressant article de M. Peltier sur l'électricité développée par la vapeur, dans lequel ce savant attribue ce phénomène à l'incrustation qui se forme dans la chaudière.

Dans un article écrit immédiatement après la publication de la lettre de M. Armstrong, et publié dans le *Philosophical Magasine* au mois de décembre dernier, j'étais aussi enclin à l'attribuer à cette cause. Je m'exprimais ainsi à cet égard (page 450) :

« Il me paraît que le phénomène du développement de l'électricité par la vapeur est fortement lié avec le dépôt ou l'incrustation qui se forme dans la chaudière. J'ai déjà montré, dans un article sur l'explosion des chaudières à vapeur, publié dans le *Mechanics Magasine*, que ces incrustations sont composées d'une série de couches distinctes les unes des autres, et fort souvent faciles à séparer par leurs divisions naturelles, ce qui prouve que, nonobstant l'action continue de l'évaporation et de l'alimentation, la cristallisation et l'endurcissement de ces couches ont dû nécessairement avoir lieu à de certains intervalles de temps, et que chacune de ces couches a dû être entièrement formée, et avoir acquis l'état de compacité et de dureté que nous lui connaissons avant tout commencement de formation de la couche qui lui est immédiatement superposée. Les couches ne prennent une forme cristalline que lorsqu'elles sont en contact avec le métal de la chaudière. »

Digitized by Google

J'ai aussi démontré dans le même Traité, que lorsque des sels en solution dans l'eau venaient à être déposés, l'ébullition était interrompue momentanément, et n'avait plus lieu que par saccades, et toujours avec explosion et dégagement de vapeur qui fort souvent brisait le vase.

Pendant ces explosions, l'électricité de la vapeur libérée devient assez sensible pour agir sur l'électroscope à feuille d'or; tandis qu'au contraire l'électricité de la vapeur qui s'échappe sous des circonstances ordinaires est si faible, qu'on ne peut la mesurer sans l'aide du condensateur.

Le développement de l'électricité pendant la cristallisation de certains sels est bien connu, et plusieurs dépôts chimiques exigent une certaine pression pour se former. Ainsi les dépôts carboneux, qui se forment si souvent dans les cornues servant à la distillation dans les usines à gaz, sont entièrement empêchés, lorsque la distillation n'a plus lieu sous pression, et surtout lorsqu'il y a un léger vide.

Je disais cependant, page 449 :

« La partie évaporée d'un liquide a généralement été trouvée être négativement électrique par rapport au liquide même; pendant la condensation, le contraire a lieu. D'après le Rapport de M. Armstrong, l'électricité du jet de vapeur est positif, et paraît, par conséquent, correspondre à l'électricité dégagée par la condensation. Si l'on attribue l'électricité contenue dans le jet de vapeur simplement à l'évaporation, il me paraît difficile d'expliquer l'état électrique opposé de la chaudière, parce que je ne vois aucune cause qui puisse empêcher la vapeur en contact intérieurement avec le métal de décharger son électricité aussi bien que lorsque le contact a lieu extérieurement, à moins que l'intérieur, par un procédé quelconque d'oxydation, ne devienne non conducteur par rapport à l'extérieur. D'après le Rapport de M. Armstrong, l'incrustation n'a eu lieu que jusqu'à la hauteur du niveau de l'eau; mais il arrive souvent que dans les chaudières usant de l'eau chargée de matières étrangères, une légère in-

Digitized by Google

crustation a lieu sur tout l'intérieur; il devient donc nécessaire de faire un examen très minutieux de la chambre à vapeur. »

M. Amstrong a obtenu de 60 et 70 étincelles par minute, s'étendant jusqu'à $6^{mm},35$ de la chaudière. Si nous supposons que 28 chevaux-vapeur haute pression, exigent 0,069901 mètre cube par minute, et que cette quantité soit suppléée par deux chaudières, chacune d'elles aura évaporé 0,034809 mètre cube par minute, et l'évaporation de $0,000581$ mètre cube d'eau par $56^{kr},692$ de charbon de Newcastle, aura produit une étincelle de $6^{mm},35$ de long, par seconde; quantité d'électricité qui ne paraît nullement en rapport avec celle qui est produite par la simple évaporation en petit.

Une série d'expériences que j'ai faites depuis sur des chaudières ayant des incrustations de différentes épaisseurs ainsi que de composition chimique diverse, m'ont prouvé que toutes ces incrustations agissent comme des conducteurs imparfaits de l'électricité : toute celle donc qui serait développée par l'évaporation (1) ou la formation de ces dépôts, serait donc neutralisée aussitôt.

Pour décider cette question je résolus de faire une série d'expériences. Je me servis à cet effet d'un appareil d'évaporation connu en Angleterre sous le nom de chaudière de Marcet, et qui consiste en une petite chaudière globulaire et métallique, ayant environ $0^{m},1143$ de diamètre, et dans l'axe vertical duquel est placé un tube en verre d'environ $0^{m},8636$, qui se termine près du fond de la chaudière et dans un bain de mercure; ce tube sert par ce moyen à mesurer la pression exercée par la vapeur. (*Voyez* la figure, page 47.) Sur un côté du globe, et à un angle de

(1) M. Harris a prouvé, par l'emploi d'un appareil d'une très-grande délicatesse, qu'il s'opère toujours un dégagement d'électricité pendant l'évaporation d'eau distillée dans un creuset de platine.

Digitized by Google

45° passant par l'axe, se trouve un thermomètre, et de l'autre côté et dans la même position un jet métallique muni d'un robinet; l'embouchure du jet ne doit pas être moindre que $1^{mm},587$ en diamètre. J'isolai l'appareil en le plaçant sur des plaques de verre. Ayant pris toutes les précautions à cet égard, j'introduisis 250 grammes d'eau dans la chaudière et sur le bain de mercure, que j'amenai au point d'ébullition par le moyen d'une lampe placée sous la chaudière.

Quand le mercure eut atteint une hauteur de $0^{m},7874$, j'ouvris le robinet, et je recueillis la vapeur dans une cloche en verre de $0^{m},2286$ de diamètre sur $0^{m},127$ de profondeur et que je plaçai à des distances variant entre $0^{m},2286$ et $0^{m},4572$ du jet.

Aussitôt que la cloche eut atteint une température uniforme, l'action du jet de vapeur contre elle pendant une seconde seulement suffisait pour la charger à l'intérieur d'une quantité d'électricité qui fît diverger les feuilles d'or de l'électroscope d'un angle de 90°, effet que ne put produire un jet de la chaudière du canon à vapeur de M. Perkins, dans lequel la vapeur était sous une pression d'environ 40 atmosphères, essai qui fut fait par M. Bradley sans la cloche et en déchargeant la vapeur contre une trousse de fils de fer, preuve suffisante que l'évaporation seule ne peut suffire à produire l'électricité qui a été observée. Je répétai cette expérience de M. Bradley en déchargeant, comme lui, la vapeur sur une trousse de fils de fer liés à l'électroscope, et je ne pus obtenir aucune trace d'électricité, même en employant conjointement le condenseur: prouvant ainsi que non-seulement il n'existait aucune électricité dans la vapeur qui se dilatait à la sortie du jet, mais aussi que l'électricité observée n'était engendrée qu'après que la vapeur avait été mise en contact avec l'intérieur de la cloche.

En outre, lorsque la vapeur à sa sortie du jet est tout-à-fait à l'état de gaz, aucune électricité n'est dégagée même par l'usage de la cloche, et il est absolument nécessaire que

Digitized by Google

la vapeur contienne une certaine quantité d'eau, dans un état de division intime, c'est-à-dire que la vapeur *soit mouillée*.

Je prouvai ce fait de la manière suivante. Je remplis la chaudière à la hauteur du niveau inférieur du tuyau communiquant avec le jet, et aussitôt que l'eau portée à l'ébullition eut cessé de s'écouler, je fermai le robinet. Lorsque le mercure eut atteint une hauteur de $0^m,8128$, je le rouvris, et l'eau, en se soulageant par degrés de la pression exercée sur elle, se soulevait et sortait intimement mélangée avec la vapeur qui s'échappait par le jet. Cette vapeur a alors une apparence fort remarquable, sa couleur étant d'un blanc de lait, et sa sortie est accompagnée d'un bruit particulier très-distinct du sifflement que produit la vapeur à l'état de pureté. Il est aussi à remarquer qu'alors l'eau s'écoule très copieusement du bord de la cloche, et fort souvent même en jets continus, ressemblant alors en quelque sorte aux nuages et à la pluie qui accompagnent un état très électrique de l'atmosphère. Lorsque l'eau diminue dans la chaudière, le bruit particulier cesse et est remplacé par le sifflement que produit la vapeur à l'état de pureté; au même moment tout signe d'électricité disparaît, et ce bruit est si intimement lié avec le dégagement d'électricité, que lorsqu'il reparaît seulement pour un instant les feuilles de l'électroscope divergent souvent d'un angle qui excède 40°, et que même un léger approchement seulement vers ce bruit est aussitôt indiqué par les feuilles d'or. Un autre fait qui mérite peut-être l'attention est que lorsque le robinet a été fermé et le jet de vapeur par conséquent interrompu, que les feuilles d'or aussi ont été rapprochées l'une de l'autre, elles commencent encore à diverger aussitôt de plusieurs degrés pendant que la colonne de vapeur s'élève et se sépare de l'eau étendue sur la surface intérieure de la cloche. Cet effet n'a pourtant lieu que lorsque la vapeur qui sortait au préalable était accompagnée du bruit particulier dont nous avons parlé, et la vapeur

Digitized by Google

à l'état de pureté n'agit nullement sur l'électroscope. Ce fait prouve que *la condensation seule* de la vapeur ne suffit pas pour produire l'électricité, mais qu'elle est due à la *séparation soudaine de la vapeur, de l'eau condensée.*

Pendant ces expériences, la température du laboratoire était de 7°,22 centigr.; celle du jet de vapeur, près de l'embouchure, 65°,55 centigr.; plus près de la cloche, 48°,88; et dans la cloche même, 43°,33 centigr. L'eau dans la cloche était à une température de 37°,77 centigr., et la vapeur qui s'en séparait au dehors de la cloche était de 15°,5 centigr.

Plus la vapeur s'échappe librement de la cloche, plus la quantité d'électricité est grande; une cloche très-aplatie en développe par conséquent davantage qu'une cloche plus profonde.

Pour prouver que l'électricité dégagée n'est pas due à la friction entre la cloche et l'eau à l'état de division intime projetée contre elle, je fis l'expérience suivante:

Comme l'eau qui s'écoule du bord de la cloche forme souvent un jet continu qui agit parfois comme conducteur pour une grande partie de l'électricité développée, je substituai au jet métallique un tube flexible d'environ $0^{m},254$ de longueur, que je recourbai du haut vers le bas, à un angle d'environ 80°. Je plaçai alors la cloche sur la table, formant ainsi un bassin immédiatement au-dessous du jet adapté au tube flexible. Cette disposition avait encore l'avantage de recueillir toute l'eau qui s'échappait avec la vapeur.

Je couvris alors d'eau tout le fond de la cloche, de telle sorte que la vapeur ne put entrer en contact avec le verre, mais seulement avec la surface de l'eau qu'elle contenait, dont la température ne s'écartait jamais de 100°. J'obtins absolument les mêmes résultats que quand la vapeur était projetée contre le verre.

Pour compléter ces expériences, j'usai alors, au lieu d'eau distillée, d'une solution saturée de sel de cuisine; le

Digitized by Google

développement de l'électricité fut plutôt diminué qu'augmenté, malgré un dépôt assez considérable de cristaux sur le tube à mercure dans la partie qui se trouvait à l'intérieur de la chaudière. De l'eau saturée de sulfate calcique, et même avec un léger excès d'acide sulfurique, n'avait absolument aucune influence sur la quantité de l'électricité développée dans la vapeur, et la seule conclusion qui résulte de ces faits, est que le phénomène est dû *à l'union soudaine des globules d'eau en plus ou moins grandes masses et à la séparation soudaine de ces masses du gaz aqueux ou vapeur pure réduite à cet état de demi-condensation où sa transparence est perdue,* et où elle prend l'apparence d'une rosée composée de globules d'eau contenant du gaz aqueux à leur intérieur et dont les dimensions varient de $0^m,005638$ jusqu'à $0^m,009132$, d'après la mesure de Saussure.

Il est à remarquer que la vapeur pure se condense sur la surface de la cloche, en une couche mince et hérissée, qui a plutôt une tendance à se coaguler en globules séparés, que de former une seule masse d'eau étendue à l'intérieur de la cloche.

La quantité d'électricité développée par les précédents moyens est réellement surprenante, et l'on conçoit facilement qu'un résultat semblable s'opère dans les nuages qui fort souvent s'étendent sur des espaces considérables et dans lesquels la séparation soudaine de l'eau à l'état de division intime du gaz aqueux, libère l'électricité. Dans ce cas, des courants froids causés par une condensation soudaine, jouent le même rôle que la cloche dans les expériences précédentes, de même que dans les chaudières des grandes machines où le volume de vapeur est considérable, le froid et la résistance de l'atmosphère ambiante remplissent encore le même but. Cet état particulier, en effet, sert à expliquer la différence entre les nuages orageux et ceux qui produisent simplement la pluie sans développement d'électricité.

Si nous examinons la formation de ces derniers nuages,

Digitized by Google

nous voyons que les courants d'air, dans leur mouvement ascensionnel vers les régions hautes et froides de l'atmosphère causent des dépôts d'eau aussi longtemps que la tension du gaz aqueux restant correspond avec la température la plus basse de ces régions supérieures.

Les nuages formés de cette manière tombent vers une région plus chaude, où ils sont recouverts en gaz aqueux. Pendant la répétition de cet effet, l'air compris entre la terre et le nuage se charge peu à peu d'humidité, jusqu'à ce qu'il ait atteint son maximum de saturation. Alors la décharge commence à s'opérer sous la forme de gouttes d'eau de petites dimensions, qui ne se coagulent jamais en masses, aux dépens du gaz aqueux restant. Quoique le gaz aqueux pur et exempt de vapeurs soit, comme tous les gaz, un non-conducteur de l'électricité, ainsi que je l'ai démontré dans le *London and Edinburgh phil. Mag.*, vol. XVIII, page 15, le gaz aqueux, mêlé de vapeurs, est cependant un conducteur imparfait; une accumulation d'électricité n'est donc pas possible dans ces circonstances.

Les nuages orageux, au contraire, sont formés soudainement avec une rapidité dont on peut juger par leur couleur, et dans une atmosphère qui très souvent ne donne aucun signe d'humidité. Cependant la formation et la décharge d'eau a lieu rapidement et en petites *masses* dans lesquelles la relation opposée entre l'eau et le gaz aqueux, apparaît aussi distinctement que dans l'opération en petit avec la cloche; de telle sorte que pour la production du tonnerre, il ne faut que la précipitation soudaine de l'eau dans un nuage qui permette la réunion des gouttes en de petites masses.

Ayant été surpris, il y a quelques années, sur le mont Brenner, par un violent orage, et ayant avec moi mes instruments, je pris toutes les observations qu'il me fut possible. Je vais rapporter ici les principaux faits. A une très-faible distance (quelques mètres seulement) d'un nuage flottant autour du sommet du mont, l'air était sec compa-

Digitized by Google

rativement avec le nuage même, et l'électroscope n'était affecté ni dans le nuage ni à quelque distance. Bientôt l'hygroscope et l'électroscope furent affectés simultanément, l'un montant vers le plus haut degré de saturation, les feuilles d'or de l'autre divergeant à un angle considérable ; ces signes furent presque immédiatement suivis d'une décharge considérable d'eau et d'un éclair.

Quelques instants après cette décharge, l'hygroscope revint à son point primitif, et les feuilles d'or de l'électroscope se rapprochèrent comme auparavant. Le vent soufflait alors vers le centre du nuage, et la séparation de l'eau accompagnée de l'éclair paraît être due à sa vélocité et à la condensation causée par le froid.

Je ne puis douter que chaque nuage se constitue en une masse substantielle par les mêmes forces d'attraction mutuelle qui font que l'eau affecte la forme sphérique, car j'ai souvent remarqué des nuages flottant l'un sur l'autre et se poussant mutuellement sans se mêler en aucune façon ; et si le nuage consiste réellement en globules d'eau intimement divisés, au lieu de bulles, ainsi que le supposent MM. Fresnel et Saigey, les nuages en masse doivent être d'une densité égale à celle de l'air de cette région, ou plus petite, puisqu'elles restent très souvent en suspension jour et nuit et se meuvent dans des courants d'air sans altération de forme, ainsi que quelques corps solides flottent sur l'eau. Sans doute les globules contenus dans les nuages doivent être entourés d'une atmosphère d'air et de gaz aqueux, et l'action moléculaire d'un tel corps doit différer de celui qui s'est formé en corps substantiel. Ce qu'on entend par endosmose et exosmose pourrait être référé à cette cause.

Il n'est guère possible qu'il n'existe aucune différence entre les simples globules d'eau suspendus dans l'air et les corps en état de division si intime qui constituent des vapeurs. En examinant du gaz aqueux sur un fond sombre à l'aide d'un microscope, on aperçoit très bien une différence entre les corps formant le gaz et les gouttes d'eau

Digitized by Google

tenues en suspension : les premiers ont l'air de disparaître généralement en venant en contact l'un avec l'autre, les secondes s'accroissent au contraire en se réunissant.

La comparaison des bulles de savon et des vésicules de vapeur ne paraît pas justifiée. L'élasticité de la substance des bulles de savon est tout autre que ce qui peut avoir lieu avec des bulles d'eau distillée ou pluviale, où les diamètres étant de toute nécessité fort petits, d'autres forces peuvent être mises en jeu. Et comme l'électricité n'est jamais produite que par le *gaz aqueux chargé d'eau ou mouillé*, il semble probable que ce gaz est plus qu'un simple mélange d'eau en ces deux états différents.

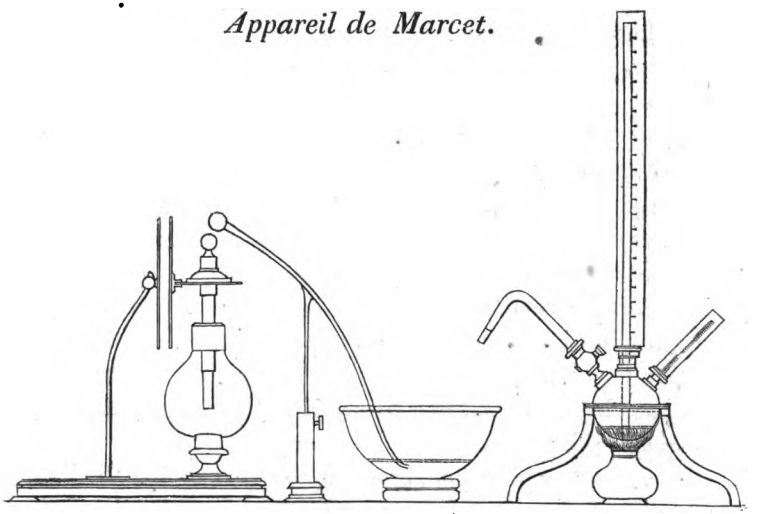
Une circonstance très analogue semble exister dans quelques effets chimiques par la formation des précipités, par exemple, ceux du sulfate de baryte et du chloride argentique. Tous deux existent sous forme liquide en deux états différents : dans l'un, si intimement uni à l'eau-mère que leurs molécules n'agissent plus qu'avec une attraction mutuelle si faible, que les filtres les plus serrés ne peuvent les séparer du liquide ; dans l'autre, où la tendance des molécules est de s'agglomérer et de former des masses d'une densité autre que celle du liquide, la séparation s'effectue facilement.

Nous avons vu, dans les expériences rapportées dans le commencement, que le gaz aqueux exempt d'eau se condense en une mince pellicule sur la surface interne de la cloche, et que cette pellicule a une tendance à se séparer et à former de petits globules, ce qui s'explique facilement par l'attraction moléculaire mise en jeu par leur contact avec la cloche. Le même effet doit avoir lieu lorsqu'une couche d'air saturée de gaz aqueux vient en contact avec une couche plus froide du même air. La force par laquelle le gaz aqueux condensé se forme soit en petites gouttes ou en masses considérables, est la résultante de l'attraction mutuelle des molécules d'eau, et de l'attraction mutuelle entre l'eau et les molécules de l'air ambiant.

Digitized by Google

Il me paraît donc que, lorsqu'une grande quantité de vapeur s'échappe avec vélocité contre une masse d'air froid, cet air joue alors le rôle de la cloche dans l'expérience sus-citée; et, en toute probabilité, l'air froid que j'aperçus se dirigeant avec force vers le centre du nuage agissait comme un puissant condensateur sur le nuage orageux; car le froid intense qui accompagne ces nuages est prouvé par le fait qu'eux seuls donnent naissance à la grêle.

Appareil de Marcet.



Observations sur la décomposition de l'ammoniaque par les combinaisons de l'azote avec l'oxygène;

PAR M. J. PELOUZE.

Quand on met en contact, à la température ordinaire, de l'acide sulfurique avec du nitrate d'ammoniaque, ce sel entre peu à peu en dissolution, et la liqueur ne présente aucun phénomène imprévu, quelles que soient les proportions

Digitized by Google

ou l'état de concentration des corps qui la composent, c'est-à-dire que les réactifs y indiquent de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique.

Si le mélange contient de l'eau et si on le soumet à la distillation, on en retire d'un côté tout l'acide nitrique, d'un autre côté tout le sulfate d'ammoniaque qu'indique la théorie.

Quand au contraire le nitrate d'ammoniaque a été privé par la chaleur de toute l'eau qu'il peut perdre sans se détruire, et qu'on le chauffe dans un très-grand excès d'acide sulfurique concentré, dans cinquante fois son poids, par exemple, les choses se passent tout autrement. Le mélange laisse dégager vers 150° une quantité très considérable de protoxyde d'azote, il se forme de l'eau qui s'unit à l'acide sulfurique, et l'on ne retrouve ni acide nitrique ni ammoniaque dans les produits de cette réaction remarquable. Le nitrate d'ammoniaque se comporte dans cette circonstance comme il le fait d'une manière non moins curieuse, sous l'influence seule de la chaleur, et il présente l'exemple unique d'un nitrate qui ne laisse pas dégager d'acide nitrique par l'acide sulfurique, en même temps qu'il n'abandonne pas sa base à cet acide beaucoup plus stable et plus énergique que l'acide nitrique.

Lorsqu'on diminue beaucoup la proportion de l'acide sulfurique concentré, qu'on opère, par exemple, sur 10 parties de cet acide et 1 partie de nitrate d'ammoniaque, les 75 centièmes environ de ce sel se décomposent en acide nitrique et en ammoniaque et les 25 autres en protoxyde d'azote et en eau. En diminuant graduellement la proportion de l'acide sulfurique, on arrive à n'avoir plus ou presque plus de protoxyde d'azote, de telle sorte qu'avec 1 équivalent de nitrate d'ammoniaque et 2 équivalents d'acide sulfurique, les phénomènes ne sortent plus des règles ordinaires de la décomposition d'un sel par un acide plus fixe.

Ces règles s'observent encore quand, au lieu de porter à 160° un mélange de nitrate d'ammoniaque et d'un grand

Digitized by Google

excès d'acide sulfurique très-concentré, on entretient ce mélange à une température comprise entre 90 et 120°. Cette température, insuffisante pour déterminer la transformation du nitrate d'ammoniaque en eau et en protoxyde d'azote, est cependant assez élevée pour que l'acide nitrique éliminé par l'acide sulfurique puisse distiller, et on le voit en effet passer dans les récipients, sans qu'il soit accompagné de protoxyde d'azote.

Il résulte des faits précédents, que suivant les proportions respectives de nitrate d'ammoniaque et d'acide sulfurique, suivant la température du mélange, suivant aussi qu'il renferme plus ou moins d'eau, les produits de la décomposition sont très différents.

L'analogie indiquait que le nitrite d'ammoniaque devait se comporter d'une manière analogue. L'expérience a confirmé cette prévision. Ce sel, décomposé par une grande quantité d'acide sulfurique concentré, se transforme, comme sous l'influence de la chaleur, en eau et en azote.

Le deutoxyde d'azote semblait devoir se prêter moins bien à ces sortes de réactions : je suis néanmoins parvenu à le décomposer avec la plus grande facilité par l'ammoniaque, moyennant encore l'intervention de l'acide sulfurique concentré. Profitant de l'observation faite récemment par M. Adolphe Rose, que l'acide sulfurique monohydraté s'unit directement avec le deutoxyde d'azote, et absorbe des quantités très-considérables de ce gaz, j'ai préparé cette combinaison, j'y ai fait dissoudre du sulfate d'ammoniaque, et l'ai soumise à une température d'environ 160°. Il s'en est dégagé de l'azote parfaitement pur, sans aucun mélange de protoxyde ni de deutoxyde d'azote.

J'ai varié cette expérience. J'ai fait passer du deutoxyde d'azote dans de l'acide sulfurique concentré mêlé de sulfate d'ammoniaque, et porté à une température de 150 à 200°. Le deutoxyde d'azote a été décomposé comme dans le cas précédent, et il s'est dégagé de l'azote pur. Ce gaz n'est

Digitized by Google

mêlé de deutoxyde d'azote qu'autant que le dégagement de celui-ci a été trop rapide.

La décomposition de l'ammoniaque par le deutoxyde d'azote, en présence de l'acide sulfurique concentré, est si facile, l'azote qui se produit est si pur, il se dégage si régulièrement du mélange, que je ne doute pas que cette réaction ne soit désormais mise à profit par les chimistes pour la préparation de ce gaz. Ce nouveau procédé est d'ailleurs d'une grande simplicité, car il suffit de faire absorber du deutoxyde d'azote à de l'acide sulfurique du commerce, et lorsqu'on veut préparer de l'azote, prendre ce composé, dont on peut faire d'avance une provision, y ajouter du sulfate d'ammoniaque, et chauffer le mélange à une douce chaleur.

Cette réaction est d'une netteté parfaite, et ne laisse d'ailleurs rien à désirer comme mode de préparation de l'azote.

Quant au protoxyde qui prend naissance lorsqu'on chauffe un excès d'acide sulfurique concentré avec du nitrate d'ammoniaque, il n'est pas pur; il contient constamment de l'azote, et il est parfois mêlé de quelques traces de vapeurs rutilantes. Il arrive aussi qu'une très-petite quantité d'acide nitrique s'échappe du mélange, et parvient ainsi à se soustraire, par sa volatilité, à l'action ultérieure de l'ammoniaque. Toutefois la réaction principale, celle qui domine évidemment toutes les autres, est la transformation du nitrate d'ammoniaque d'azote en protoxyde et en eau.

J'ai dit précédemment que le nitrate d'ammoniaque, chauffé avec dix fois son poids d'acide sulfurique concentré, m'avait donné de l'acide nitrique en quantité telle, que le quart seulement de cet acide avait dû être détruit. Comme j'avais remarqué dans cette réaction beaucoup de protoxyde d'azote et une faible quantité, au contraire, de vapeurs rutilantes, j'avais été conduit à douter de l'exactitude complète d'un fait qu'on trouve consigné dans tous les traités de Chimie, savoir, que l'acide sulfurique concentré décompose l'acide nitrique en eau dont il

Digitized by Google

s'empare, en oxygène et en acide hyponitrique. Ce doute s'était changé en certitude, en voyant l'acide nitrique se dégager à 100° d'un mélange formé de nitrate d'ammoniaque et d'un énorme excès d'acide sulfurique concentré. J'ai mêlé à 500 grammes d'acide sulfurique très concentré 100 parties d'acide nitrique de la densité de 1,448. J'ai distillé lentement ce mélange, et en ai retiré 88 grammes d'acide nitrique de la densité de 1,520. Ce dernier, débarrassé par une douce chaleur de la plus grande partie des vapeurs rutilantes qui le coloraient en jaune, a été mêlé avec six fois et demie son poids d'acide sulfurique très-concentré, sans qu'on ait observé une élévation sensible de température. Ce mélange était incolore, et répandait à l'air des fumées blanches extrêmement épaisses d'acide nitrique. Porté à une température qui ne s'est pas élevée au-delà de 150°, et qu'on a longtemps maintenue le plus près possible de 100°, il a laissé distiller 82 grammes d'acide nitrique dont la densité était encore de 1,520, et le point d'ébullition de 86 à 88°.

Une troisième rectification sur de l'acide sulfurique n'a rien changé aux propriétés, à la densité, ni à la couleur de l'acide nitrique.

Je suis porté à croire qu'il faut attribuer beaucoup moins à l'action propre de l'acide sulfurique qu'à l'action de la lumière, et surtout de la chaleur, la faible perte que l'on remarque dans les distillations réitérées de l'acide nitrique sur l'acide sulfurique. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'on éprouve sensiblement la même perte dans la distillation de l'acide nitrique monohydraté, soit qu'on le distille seul, soit qu'on le distille sur de l'acide sulfurique, et que dans les deux cas la proportion des vapeurs rutilantes est la même. Les premiers hydrates de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique me paraissent sans action l'un sur l'autre ; ils ne manifestent aucune élévation de température lorsqu'on les mêle. Rien ne prouve que l'un de ces hydrates ait plus d'affinité que l'autre pour l'eau, car si l'acide sulfurique con-

Digitized by Google

centré prend à l'acide nitrique faible l'eau que ce dernier contient au-delà d'un équivalent, à son tour l'acide nitrique concentré peut enlever l'eau à l'acide sulfurique aqueux.

Les observations qui précèdent m'ont conduit à employer avec avantage l'acide sulfurique pour concentrer l'acide nitrique. Il suffit, pour avoir ce dernier acide très-concentré, de rectifier deux ou trois fois l'acide du commerce sur de l'acide sulfurique de qualité ordinaire, avec la seule précaution de ne pas porter le mélange au-delà de 140 à 150°. Une légère ébullition, et en dernier lieu quelques traces d'oxyde puce ajoutées à l'acide distillé et refroidi, suffisent pour enlever à celui-ci l'acide hyponitrique qu'il peut retenir. Il ne reste pas d'ailleurs dans l'acide ainsi blanchi la plus faible quantité de plomb.

La propriété que possède l'ammoniaque de décomposer, par son hydrogène, les divers composés oxygénés de l'azote qui sont dissous dans l'acide sulfurique, est susceptible d'une application très-importante pour la purification de l'acide sulfurique du commerce. Cet acide est fréquemment souillé de deutoxyde d'azote et d'acide nitrique dont la présence est nuisible dans beaucoup de circonstances. On ne connaît pas jusqu'à présent de procédé rapide et économique pour débarrasser l'acide sulfurique de ces composés nitreux. La fleur de soufre, le noir de fumée les détruisent, il est vrai; mais leur emploi est sujet à des inconvénients qui l'ont fait abandonner. Le sulfate de protoxyde de fer réussit bien, mais il faut distiller l'acide ou y laisser une quantité assez considérable de sulfate de peroxyde de fer. L'ammoniaque, ou plutôt le sulfate d'ammoniaque, réunit toutes les conditions qu'on peut desirer dans la purification. Les acides les plus chargés de composés nitreux en sont complétement dépouillés par un demi-centième de leur poids de sulfate d'ammoniaque, et, dans la plupart des cas, un à deux millièmes suffisent. Un essai rapide et facile permet de ne pas laisser la plus faible trace d'ammoniaque dans l'acide pu-

Digitized by Google

rifié, et de connaître exactement ce qu'il faut ajouter de sulfate d'ammoniaque dans l'acide impur. En supposant d'ailleurs qu'une trace d'ammoniaque restât dans l'acide, cela ne présenterait aucun inconvénient. Au prix actuel du sulfate d'ammoniaque, la purification de 100 kilog. d'acide sulfurique du commerce ne s'élèverait pas au-delà de 12 à 15 centimes. Il n'y a d'ailleurs absolument rien à changer à la marche actuelle de la fabrication et de la concentration de cet acide. La seule chose à faire, c'est d'ajouter dans les chaudières en plomb où l'on concentre l'acide, les 2 ou 3 millièmes de son poids de sulfate d'ammoniaque. Ce sel se dissout et l'opération marche comme à l'ordinaire.

Les composés nitreux dont l'acide sulfurique du commerce est souillé sont la cause principale de la détérioration des chaudières de concentration en platine; c'est à leur présence qu'il faut attribuer l'altération qu'éprouve l'indigo dont la dissolution sulfurique est mêlée de matières jaunes qui ne se forment pas avec un acide purifié. L'épuration des huiles réussit moins bien, dit-on, avec l'acide sulfurique nitreux.

L'acide hydrochlorique, préparé en décomposant le sel marin par cet acide, contient nécessairement du chlore ou de l'eau régale, ce qui est cause de beaucoup d'inconvénients. Ces inconvénients, et plusieurs autres que je passe sous silence, n'existeront plus lorsqu'on se servira du nouveau mode de purification que je propose.

Décoloration et application nouvelle de l'huile de palme;

PAR M. PAYEN.

On sait que cette substance grasse, à consistance butyreuse, de couleur orangée, qui exhale une odeur aromatique

Digitized by Google

particulière, est tirée du fruit d'un palmier de l'Afrique intertropicale, l'*Elaïs guineensis* (d'ελαια, olive); les travaux de MM. Pelouze et Boudet et de M. Frémy nous ont fait connaître sa nature chimique. L'huile de palme forme sur les côtes d'Afrique l'objet d'un commerce important: l'Angleterre seule en reçut, en 1836, 17 500 000 kilogram. transportés par 87 navires chargeant chacun 200 tonneaux; jusqu'ici son principal usage fut dans la confection des savons, auxquels elle communique sa couleur et son odeur spéciales.

Ils diffèrent tellement par ces caractères des savons blancs ou marbrés auxquels on est habitué en France, qu'il a été impossible de donner à la fabrication du savon jaune une grande extension chez nous : en 1836 la consommation de l'huile de palme fut seulement de 86000 kilog.; portée en 1838 à 332 500 k., elle est retombée en 1839 à 193 700 k., ce qui représente à peine un demi-centième des matières grasses employées dans nos savonneries; et cependant l'huile de palme est facile à introduire dans la préparation des savons de bonne qualité, qu'elle rend trop durs peut-être.

Un moyen nouveau, appliqué déjà avec succès en Angleterre où il semblerait devoir être moins efficace et moins utile que chez nous, fait disparaître plusieurs inconvénients de l'huile de palme et lui donne de nouvelles applications : il permettra probablement d'étendre en France ses usages et d'offrir l'heureuse occasion d'un accroissement notable dans cette branche de notre commerce maritime.

Je dois à l'obligeance d'un habile manufacturier anglais, M. Spence, la première indication de ce procédé, dont je me suis empressé de déterminer expérimentalement les conditions de succès. Il me sera donc facile de décrire à la fois l'opération et les appareils, simples d'ailleurs, qui permettraient de la réaliser en grand.

On dispose en plein air, à proximité d'un générateur F (*voyez* la figure, page 57), plusieurs grands bassins en bois

Digitized by Google

épais A, semblables aux bacs qui chez les brasseurs sont employés pour abaisser la température du moût de bière avant la fermentation. Ces bacs, placés sur des chantiers, ont environ 30 centimètres de profondeur et une étendue proportionnée à la quantité d'huile qu'on veut décolorer; un tube en plomb serpente au fond de ces réservoirs: il communique d'un bout avec le générateur, qui doit à volonté le remplir de vapeur, et de l'autre bout C avec le retour du liquide dans le même générateur.

On remplit d'eau les bacs jusqu'à une hauteur d'environ 20 centimètres, on introduit la vapeur dans le tube en plomb, en ouvrant un robinet; puis, tandis que l'eau des bacs s'échauffe, on verse dedans une quantité telle d'huile de palme, qu'elle puisse former une couche de 5 centimètres d'épaisseur lorsqu'elle est fondue.

On a le soin d'entretenir aussi également que possible la température à 100 degrés; celle-ci favorise les réactions de l'air et de la lumière: la décoloration de l'huile fait des progrès rapides et s'achève en dix à quinze heures. Un des moyens de régulariser la température dans toute l'étendue des bacs consisterait à ménager une double entrée à la vapeur dans chacun d'eux, et deux retours d'eau, en sorte que deux circulations se fissent en sens inverse.

J'ai observé une réaction sensiblement aussi rapide dans des vases recouverts d'une feuille de verre à vitre qui d'ailleurs ne s'opposait pas au contact de l'air libre; il pourrait donc être utile de prévenir une partie de la déperdition de chaleur en couvrant les bassins avec des châssis vitrés.

Il était probable que sous notre ciel, moins brumeux que celui de Londres, l'action de la lumière serait plus prompte; et en effet la décoloration que j'ai obtenue en dix heures d'exposition à 100° pendant deux jours m'a semblé au moins égale à celle qui exige habituellement trois jours dans la fabrique anglaise.

L'huile *décolorée* conserve une teinte fauve qui se change

Digitized by Google

en un blanc grisâtre par le refroidissement et la solidification de la matière.

Lorsque la substance est ainsi décolorée, on la divise en petites masses de 2 à 3 kilog. que l'on enveloppe dans une étoffe de laine et que l'on dispose sur le plateau d'une presse hydraulique G, par lits séparés les uns des autres au moyen de plaques de zinc; la pression doit être d'abord exercée lentement, à la température de 12 à 15 degrés centésimaux, et poussée jusqu'au développement total de la force de la presse. On fait alors descendre le plateau, et les *tourteaux* d'acide solide sont portés dans une étuve chauffée à 30°, où ils reçoivent une deuxième pression aussi énergique que la première et laissant écouler une huile plus épaisse.

Les tourteaux de matière solide servent à préparer une nouvelle sorte de bougie; à cet effet on les fait fondre au bain-marie, on laisse déposer les corps en suspension, on décante, et le liquide mélangé avec 0,05 de cire est versé dans des moules garnis de mèches tressées semblables à celles qui sont destinées aux bougies stéariques. Les huiles éliminées par la pression entrent dans la confection d'un savon blanc marbré analogue au savon de deuxième qualité de Marseille.

Il m'a paru convenable de fixer par quelques nombres les idées sur les résultats du nouveau procédé.

En opérant sur deux échantillons d'huile brute dont le point de fusion était de 27 à 29°, et soumettant le produit blanchi et figé à une pression graduée énergique, j'ai obtenu de 100 parties en poids, 30 de substance blanchâtre solide, un peu ductile, moins que la cire, et fusible à + 49°.

La substance oléiforme écoulée sous la presse à la température de + 15° était fluide, légèrement jaunâtre, facile à saponifier, donnant un savon blanchâtre à odeur très-légèrement aromatique.

Le même procédé appliqué à plusieurs autres huiles m'a donné des résultats moins satisfaisants : l'huile de *Madia*

Digitized by Google

sativa a bien été débarrassée ainsi de sa couleur jaune, mais elle a acquis une odeur rance assez prononcée; beaucoup plus facile à saponifier alors, elle donna un savon blanc et dur conservant un peu de l'odeur due à la rancidité de l'huile.

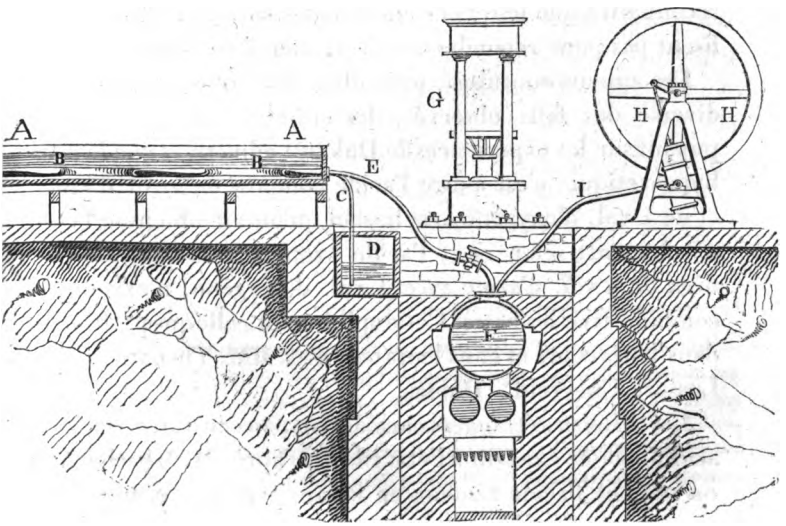
L'huile de lin s'est décolorée incomplétement.

L'huile d'olive, en se décolorant, avait acquis une assez forte rancidité.

Les effets de décoloration dans toutes les expériences ont été d'autant moins prompts que la couche d'huile était plus épaisse; les mêmes huiles exposées à la lumière et à la température de 100° en vases de verre clos, n'ont pas été sensiblement décolorées; l'huile d'olive a pris une teinte verte.

L'huile commune de baleine, soit à l'air, soit en vases diaphanes clos, n'a pu être débarrassée par ce moyen, ni de sa couleur, ni de son odeur désagréable.

Appareils employés pour la décoloration de l'huile de palme.



Digitized by Google

RECHERCHES

Sur l'acide hypoazotique et sur l'acide azoteux ;

PAR M. EUG. PÉLIGOT.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 5 avril 1841.)

Parmi les combinaisons qui résultent de l'union de l'azote avec l'oxygène, il en est deux, l'acide hypoazotique et l'acide azoteux qui, malgré les importants travaux dont ils ont été l'objet, présentent encore aujourd'hui des caractères incertains et des propriétés qui paraissent contradictoires. Lorsqu'on cherche en effet, en s'appuyant sur ces travaux, si l'existence de ces deux acides à l'état isolé doit être admise; lorsqu'on se demande quels sont les produits qui résultent de l'action du bioxyde d'azote sur l'oxygène, quelle est la nature réelle de la vapeur nitreuse, on est obligé de reconnaître que les expériences faites sur ces corps ne suffisent pas pour répondre avec certitude à ces questions.

Les auteurs consultés, présentent une interprétation très diverse des faits observés : les chimistes français, s'appuyant sur les expériences de Dulong, admettent que l'acide hypoazotique, c'est-à-dire l'acide composé de 2 vol. d'azote et de 4 vol. d'oxygène, est le seul qu'on ait obtenu à l'état d'isolement; selon eux, l'acide azoteux, résultant de l'union de 2 vol. d'azote avec 3 vol. d'oxygène, n'existe que combiné avec les bases. Cette opinion est celle que professent dans leurs cours et dans leurs ouvrages MM. Thenard, Gay-Lussac, Chevreul, Dumas.

Les chimistes étrangers considèrent, au contraire, ces deux acides comme existant à l'état libre. D'après M. Mitscherlich on obtient l'acide azoteux en faisant arriver, au moyen de

Digitized by Google

deux gazomètres, 4 vol. de bioxyde d'azote et 1 vol. d'oxygène dans un vase refroidi à — 20°; le liquide qui se condense, selon cet illustre chimiste, est tellement volatil qu'on ne peut le conserver que dans des tubes de verre scellés à la lampe d'émailleur; il est vert à la température ordinaire et incolore à — 20°.

M. Liebig a donné, d'après M. Ettling, je crois, un autre procédé pour obtenir cet acide : on chauffe au bain-marie dans une cornue spacieuse 1 partie d'amidon et 10 parties d'acide azotique à 1,3 de densité; on recueille dans un récipient refroidi l'acide azoteux qui se produit.

MM. Berzélius et Graham admettent aussi l'existence de l'acide azoteux libre; d'après ce dernier chimiste, il résulte de l'action directe de 4 vol. de bioxyde d'azote sur 1 vol. d'oxygène, tandis que l'acide hypoazotique prend naissance dans les mêmes circonstances, en employant un volume double d'oxygène.

Depuis longtemps, frappé de la diversité de ces opinions, j'ai entrepris d'étudier, d'une manière comparative, les produits dont je viens de rappeler la formation; en poursuivant cette étude, j'ai été conduit incidemment à m'occuper des sels de plomb dans lesquels on admettait l'existence de l'acide azoteux : j'ai démontré, dans un Mémoire que j'ai lu à l'Académie, il y a quatre mois, que deux de ces sels renfermaient, contrairement à l'opinion reçue, de l'acide hypoazotique; aujourd'hui je viens présenter à l'Académie les résultats de mes recherches sur ces deux acides à l'état libre (1).

---

(1) Ce Mémoire était terminé depuis longtemps, lorsque j'eus connaissance de l'extrait d'un travail sur le même sujet, lu à l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg par M. Fristzsche. Ce chimiste a surtout cherché à établir que l'acide hypoazotique n'est pas un degré d'oxydation particulier de l'azote, comme l'admettent beaucoup de chimistes, mais bien une combinaison d'acide azoteux anhydre avec l'acide azoteux jouant le rôle de base.

Digitized by Google

On sait que la découverte de l'acide hypoazotique, ou tout au moins la connaissance de ce corps à l'état de pureté, doit être attribuée à Dulong, qui l'obtint et en détermina la composition en 1816, peu de temps après que M. Gay-Lussac eut fixé, par des expériences si précises, la véritable nature des cinq composés connus d'azote et d'oxygène. Dulong a montré qu'en chauffant l'azotate de plomb bien desséché, on obtient un liquide jaune orangé à la température ordinaire, incolore à — 20°. Ce liquide est anhydre : il bout à + 28°; il constitue la vapeur nitreuse, d'après Dulong; car, en faisant arriver dans un tube soumis à un froid de — 20° un mélange de 2 vol. de bioxyde d'azote et de 1 vol. d'oxygène, chacun des gaz traversant d'abord un long tube rempli en partie de chlorure de calcium et en partie de chaux vive, Dulong obtint « un liquide légèrement verdâtre, répandant dans l'air des vapeurs jaunes très abondantes, et qui se transforma, pendant la décantation, en un liquide jaune orangé, doué de toutes les propriétés de celui qui provient de la distillation du nitrate de plomb. »

« De plus, ajoute Dulong, si l'on fait passer dans le même appareil un mélange de bioxyde d'azote et d'oxygène dans lequel il y ait 4 volumes du premier sur 1 volume du second, il se condense encore un liquide dans le tube refroidi; mais ce liquide est d'un vert extrêmement foncé et beaucoup plus volatil que le précédent... » « La proportion d'oxygène » qu'il contient, ajoute-t-il, est moindre que celle de l'acide » nitreux (acide hyponitrique); mais elle est plus grande

---

Comme le but que je me suis proposé en entreprenant ces recherches est différent de celui de M. Fristzsche, qui ne traite qu'un cas particulier du problème que j'ai cherché à résoudre, j'ai cru devoir ne rien changer à la rédaction première de mon Mémoire. Quand le travail de M. Fristzsche sera publié en entier, il deviendra facile d'établir la part de chacun, et par suite la priorité qui appartient peut-être à ce chimiste pour quelques faits consignés dans mon travail : cette partie de mes recherches offrira alors une confirmation que les difficultés et l'importance du sujet que nous avons traité simultanément ne rendent pas superflue.

Digitized by Google

» que celle qui doit se trouver dans l'acide des nitrites : il » est vraisemblable, d'après cela, que ce n'est point une » combinaison homogène, mais un simple mélange d'acide » nitreux sec et d'un autre composé de gaz nitreux et » d'oxygène dans lequel la proportion du gaz nitreux serait » beaucoup plus forte. »

C'est cette question que Dulong a laissée indécise que M. Mitscherlich, sans s'appuyer d'ailleurs sur des expériences directes, considère comme résolue : car ce liquide vert est, selon lui, l'acide azoteux. Le bioxide d'azote nous offrirait donc l'exemple assez rare d'un corps pouvant, dans les mêmes circonstances de température, se combiner avec un autre en deux proportions différentes.

J'ai cherché, en étudiant la formation de ces produits, à éviter autant que possible l'influence que l'eau peut exercer dans les réactions : l'un et l'autre de ces acides, en admettant qu'ils existent tous les deux, étant destructibles par l'eau, il faut, pour les préparer, employer des gaz absolument secs. Or c'est là une très-grande difficulté à surmonter : on sait aujourd'hui, par les expériences si importantes de M. Boussingault sur l'analyse de l'air, combien cette condition de siccité absolue d'un courant de gaz quelconque est difficile à atteindre.

Pour en approcher le plus possible, je substituai au chlorure de calcium qui, comme on le sait maintenant, ne dessèche pas complétement les gaz, la potasse fondue; je disposai en outre l'appareil de manière à éviter le contact des gaz desséchés avec les bouchons de liége, qui auraient pu donner de l'humidité.

L'appareil que j'employai consiste en deux flacons de verre de 10 litres et à trois tubulures, disposés comme le gazomètre que M. Deville a fait connaître pour dégager l'oxygène à la fin des analyses organiques; l'oxygène et le bioxyde d'azote étant recueillis sous l'eau dans ces flacons, on fait passer chaque gaz dans un large tube en U,

Digitized by Google

présentant 1 mètre de développement, dans lequel se trouve d'abord un tube bouché contenant de l'acide sulfurique concentré, puis 500 grammes environ de potasse caustique récemment fondue au creuset d'argent : le tube qui amène le gaz du gazomètre, plonge de quelques centimètres dans l'acide sulfurique, et chacun des gaz, déjà desséché en partie par ce contact, traverse la potasse caustique en petits fragments pour se rendre dans un large tube horizontal auquel se trouvent soudés trois tubes d'un petit diamètre. Deux de ces tubes, également horizontaux, amènent les gaz secs et sont liés aux appareils dessiccateurs au moyen de tuyaux en caoutchouc ; le troisième est recourbé à angle droit et amène dans un matras à long col les produits de la réaction qui s'opère dans le large tube : le matras qui sert de récipient est d'ailleurs plongé dans un mélange réfrigérant marquant 15 à 20 degrés au-dessous de zéro.

Enfin, pour empêcher, pendant le cours de l'opération, l'entrée de l'air humide dans ce récipient, ce dernier est joint au tube qui amène le gaz nitreux par un tuyau de caoutchouc à trois ouvertures, et à la troisième se trouve engagé un tube de verre rempli de fragments de chlorure de calcium fondu.

Toutes les parties de l'appareil étant bien sèches, on fait dégager le gaz lentement et en quantité déterminée, en introduisant de l'eau dans le gazomètre qui est gradué : la condensation des produits s'opère peu à peu dans le mélange réfrigérant, et l'opération, une fois commencée, peut se poursuivre avec une parfaite régularité.

Les premières fois que j'employai cet appareil, je fus fort étonné d'obtenir un produit incolore, cristallisé jusqu'à la température de — 10 degrés environ, à la place du composé liquide, vert ou incolore, signalé par Dulong et par M. Mitscherlich : ma surprise augmenta lorsque, désireux d'analyser cette substance nouvelle, j'essayai d'en préparer une

Digitized by Google

plus grande quantité ; car, en employant les mêmes appareils, il me fut impossible, pendant assez longtemps, de la reproduire : j'obtenais, au lieu d'elle, le liquide vert déjà connu.

Remontant, par l'analyse de ce composé liquide, à la cause de ces variations, j'observai que malgré toutes mes précautions pour obtenir des gaz parfaitement secs, elles tenaient à l'état de siccité plus ou moins réel des gaz employés ; de sorte que, malgré le contact de l'acide sulfurique et celui de la potasse en grande quantité, j'avais au bout d'un certain temps, quand les appareils avaient desséché 15 ou 20 litres de gaz seulement, des gaz qui entraînaient une quantité d'eau suffisante pour modifier la nature du produit.

En effet, la substance incolore et cristallisée prend toujours naissance quand l'appareil est neuf, et elle se transforme en un liquide vert et incristallisable par le contact de la plus petite quantité d'eau : la coloration en vert augmente en intensité, jusqu'à une certaine limite, avec l'eau ajoutée ; aussi à mesure que l'appareil fonctionnait, bien que l'oxygène fût toujours en excès relativement au bioxyde d'azote, j'obtenais un produit plus coloré et en même temps plus volatil.

L'analyse de cette substance solide, qu'on obtient seule par l'action *directe* du bioxyde d'azote sur l'oxygène, a été faite au moyen du cuivre chauffé au rouge. C'est aussi par cette méthode, ou bien par le fer, que Dulong a analysé les produits de la décomposition de l'azotate de plomb par la chaleur. J'ai regretté que cet illustre chimiste ne soit pas entré dans quelques détails sur l'exécution de ce procédé, qui offre des difficultés réelles. L'action du produit à analyser sur les bouchons de liége, jointe à sa grande volatilité, obligent à employer quelques dispositions particulières auxquelles je ne suis arrivé qu'après bien des essais infructueux, et qu'il n'est pas inutile, peut-être, de faire connaître.

Digitized by Google

L'appareil dont j'ai fait usage consiste en un tube verre rempli de copeaux de cuivre métallique, disp comme pour les analyses organiques ordinaires : à ce tu communique, d'un côté, un appareil fournissant un co rant continu d'acide carbonique lavé et séché ; de l'autr un tube dessiccateur contenant de la pierre ponce, impr gnée d'acide sulfurique concentré ; puis un autre tub courbé pour le dégagement des gaz sous l'eau alcaline.

On commence par remplir exactement les appareils d'a cide carbonique ; puis on introduit dans le tube à combus tion la matière pesée dans une ampoule en verre, dont l'u des côtés effilés a été fermé par la fusion du verre, apr y avoir aspiré le liquide, et l'autre en le plongeant dans de la cire fondue.

On chauffe alors le cuivre au rouge à partir de l'extré mité du tube la plus éloignée de l'ampoule, et quand une longue colonne de cuivre est portée à l'incandescence, on fait fondre la cire qui ferme cette ampoule : la matière se dégage aussitôt, et l'azote provenant de la décomposition par le cuivre est recueilli sous l'eau en même temps que l'acide carbonique que renferme l'appareil, et qui, continuant à se dégager, empêche la vapeur nitreuse de rebrousser chemin, et par suite d'attaquer le bouchon de liége qui établit la communication entre le tube et la source d'acide carbonique. Quand l'opération a marché avec lenteur, l'azote qu'on obtient après l'absorption de ce gaz par la potasse est tout-à-fait pur.

En opérant ainsi, j'ai obtenu les nombres suivants :

I. 1,019 acide un peu verdâtre,
373$^{c.c.}$ azote, à 0,756 et à + 10° ;

II. 1,262 acide jaune ayant cristallisé,
215$^{c.c.}$ azote, à 0,771 et à + 11° ;

III. 1,529 acide jaune ayant cristallisé,
394$^{c.c.}$ azote, à 0,769 et à + 16° :

Digitized by Google

ce qui donne, pour 100 d'acide employé,

1re expérience, azote.....	= 31,1
2e.....	= 30,4
3e.....	= 30,2

Ces nombres s'accordent parfaitement avec ceux obtenus par Dulong pour l'analyse de l'acide provenant de la distillation de l'azotate de plomb desséché. Le produit que j'ai obtenu est donc de l'acide hypoazotique formé de

Az.....	177,04	30,6
O4.....	400,00	69,4
	577,04	100,0

Malgré l'accord qui existe entre les analyses exécutées par Dulong et les miennes, une objection grave se présente : l'acide hypoazotique préparé par la caléfaction de l'azotate de plomb n'a pas les mêmes caractères physiques que celui dont j'ai fait l'analyse; car on n'a jamais remarqué qu'il fût susceptible de cristalliser à une basse température, et toujours néanmoins il a été recueilli dans des mélanges réfrigérants.

Pour éclaircir ce point, j'ai distillé, dans une cornue de porcelaine, de l'azotate de plomb qui semblait avoir été bien desséché, car la chaleur employée pour opérer cette dessiccation en avait déjà décomposé une portion : cependant l'acide hypoazotique qui distilla le premier était verdâtre, et contenait encore de l'eau; celui qui vint ensuite était liquide et incolore; il avait les caractères de l'acide décrit par Dulong : il contenait aussi un peu d'eau.

Enfin, en changeant de récipient et en recueillant à part les derniers produits de la distillation, j'obtins en abondance l'acide hypoazotique cristallisé.

Cet acide, que j'ai de nouveau analysé, et qui m'a fourni des résultats analytiques qui s'accordent parfaitement aussi avec ceux de Dulong, cristallise en prismes incolores qui

Digitized by Google

rappellent l'aspect du nitrate d'ammoniaque ou de l'acide succinique. Il entre en fusion à — 9°. A la température ordinaire il constitue un liquide orangé; il bout à 22° : son point d'ébullition est constant. Une fois cet acide fondu, il n'a pas été possible de le congeler de nouveau, du moins à la température de 15 à 16° au-dessous de 0°.

On se rappelle que Dulong a fixé à 28° le point d'ébullition de ce même acide : ce qui tient probablement à l'existence d'une petite quantité d'acide azotique fournie par les traces d'eau que renfermait le produit qu'il a étudié, et qui sont rendues évidentes par l'hydrogène qu'il a obtenu dans ses analyses par le fer rougi.

Quant au liquide vert qu'on considère comme constituant l'acide azoteux, j'ai étudié les circonstances de sa formation, et je me suis assuré, par des expériences nombreuses, qu'il présente une composition très variable : ainsi la méthode indiquée par M. Liebig, c'est-à-dire l'action de l'acide nitrique sur l'amidon, fournit un mélange de plusieurs produits différents; car en distillant le produit qu'on obtient directement, et qui renferme beaucoup d'acide azotique hydraté et d'acide hypoazotique, on obtient un liquide anhydre, vert foncé, qui entre en ébullition à + 10°, et qui contient, d'après l'analyse que j'en ai faite, 30,8 d'azote p. 100 (1). Ce liquide ayant été distillé de nouveau de manière à séparer sa partie la plus volatile, j'obtins un liquide bouillant à — 2° : décomposé par le cuivre rougi, il a fourni 33 p. 100 d'azote (2).

Comme l'acide azoteux contient 37 pour 100 d'azote, il est évident que ces produits ne peuvent être considérés tout au plus que comme des mélanges d'acide hypoazotique avec

---

(1) 0,881 matière employée,
226 cent. cub. azote à 0,767 et à 14°.

(2) 1,112 matière employée,
312 cent. cub. azote à 0,757 et à 16°.

Digitized by Google

l'acide azoteux. L'action de l'acide azotique sur l'amidon ne fournit donc pas l'acide azoteux.

Ce même mélange prend naissance également, et par suite de la même réaction, quand on ajoute à l'acide hypoazotique une petite quantité d'eau; cet acide devient vert immédiatement et se décompose, comme sous l'influence des bases, en acide azotique et en acide azoteux : l'acide azotique qui se forme peut exister à plusieurs états d'hydratation, sans que l'acide azoteux soit décomposé par l'eau combinée; aussi, 1 équivalent d'acide hypoazotique peut être mélangé avec 6 à 8 équivalents d'eau sans qu'il y ait dégagement de bioxyde d'azote, et par conséquent sans que l'acide azoteux dissous par l'acide azotique soit altéré.

Comme l'acide azoteux pur paraît être bleu, tandis que l'acide azotique et l'acide hypoazotique mélangés sont jaunes, on obtient par cette action de l'eau, selon les proportions employées, les différentes nuances de vert et de bleu qui sont connues depuis longtemps des chimistes, et qui se développent également par l'action du bioxyde d'azote sur l'acide azotique à différents degrés de densité.

Le produit vert dont il vient d'être question se forme aussi par le contact du bioxyde d'azote avec l'acide hypoazotique, et j'ai constaté que dans cette circonstance sa production pouvait être tout-à-fait indépendante de l'eau; j'ai fait passer en effet dans un appareil à boules de Liebig, contenant de l'acide hypoazotique ayant cristallisé, et par conséquent bien pur, un courant de bioxyde d'azote, desséché au moyen de la potasse fondue et de l'acide phosphorique anhydre : le liquide jaune s'est immédiatement coloré en vert, et en condensant les vapeurs dégagées dans un tube bouché placé dans un mélange réfrigérant, on a obtenu un liquide vert bleuâtre, doué d'une très-grande volatilité. Mais en mettant de nouveau ce liquide en contact avec le bioxyde d'azote en grand excès, il n'a pas été possible d'obtenir un produit entièrement bleu : de sorte qu'il semble que le mé-

Digitized by Google

lange des deux acides prend, à une certaine époque de la réaction, une stabilité assez grande pour que l'action du bioxyde d'azote soit nulle au-delà d'une certaine proportion d'acide azoteux formé.

Le bioxyde d'azote décompose donc l'acide hypoazotique, l'un et l'autre de ces corps se transformant en acide azoteux, d'après l'équation suivante :

$$AzO^4 + AzO^2 = 2AzO^3 ;$$

seulement l'action ne paraît pas pouvoir être complète : le mélange de ces deux acides prend nécessairement naissance par le contact de 4 vol. de bioxyde d'azote et de 1 vol. d'oxygène ; et c'est ce mélange que M. Mitscherlich et d'autres chimistes considèrent comme constituant l'acide azoteux libre.

J'ai essayé aussi de produire l'acide azoteux par la décomposition d'un azotite : le seul qu'on puisse employer dans ce but, semble être l'azotite d'argent ; c'est un sel anhydre, qu'on obtient facilement à l'état cristallisé : lorsqu'on vient à le chauffer dans un appareil distillatoire, on obtient seulement de l'acide hypoazotique, ce sel se transformant en azotate sous l'influence des premières portions d'acide dégagées par la chaleur.

On voit, par ces expériences, que bien que l'existence de l'acide azoteux libre devienne très-probable, ce corps n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté ; j'ai l'intention de continuer ces recherches, et je pense qu'en opérant sur des quantités de matière suffisantes et sous l'influence d'une très-basse température, il sera possible de mettre, par la distillation des mélanges dont je viens de parler, son existence entièrement hors de doute.

Digitized by Google

Sur la transformation qu'éprouve le mellitate d'ammoniaque à une température élevée;

PAR M. F. WOEHLER.

(Traduit par M. HOEFER.)

On sait qu'en traitant la mellite ($Al^2O^3+3C^4O^3+18H^2O$) par du carbonate d'ammoniaque, on obtient l'acide mellitique (1) à l'état de mellitate d'ammoniaque. Lorsqu'on opère à chaud, il arrive que la liqueur contient du mellitate acide avec un peu d'alumine qui peut passer dans le mellitate de plomb ou dans celui d'argent. L'acide mellitique préparé avec ces sels est aluminifère, circonstance qui peut échapper à l'observateur, d'autant plus facilement qu'alors l'acide semble mieux cristalliser. Cet acide mellitique impur donne à l'analyse une quantité d'eau double de celle que donne l'acide pur. Il est donc important d'obtenir le mellitate d'ammoniaque pur de toute alumine. Le mellitate acide d'ammoniaque est plus soluble que le mellitate neutre. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution de sel acide concentrée, il se produit un magma cristallin de sel neutre.

Pour préparer l'acide mellitique, on emploie le mellitate de plomb ou celui d'argent. On décompose le premier par l'hydrogène sulfuré, et le dernier par l'acide chlorhydrique, dont on sépare l'excédant par l'évaporation. L'acide mellitique est très-soluble et il cristallise, en solution concentrée, sous forme d'aiguilles très-fines, entrelacées et soyeuses. Il

(1) Ce mot est dérivé du grec μέλι, miel, et de λίθος, pierre; mellithe ou mellite, pierre de miel (*Honigstein*).

Digitized by Google

ne se décompose pas à l'air, il a une saveur fortement acide, il se fond quand on le chauffe, et brûle, au contact de l'air, avec une flamme éclairante, fuligineuse, en répandant une odeur aromatique et en donnant beaucoup de charbon qui disparaît enfin lui-même sans résidu.

Chauffé dans un vase distillatoire, il se volatilise en partie ; tout le reste se décompose.

L'acide mellitique cristallisé peut être chauffé jusqu'à 200°, sans perdre son eau. Il contient cependant, comme l'analyse le démontre, 1 atome ou 15,66 p. 100 d'eau, sa formule étant $H^2O + C^4O^3$.

$0^{gr},360$ de cet acide ont donné $0^{gr},552$ d'acide carbonique, et $0^{gr},059$ d'eau ; ce qui donne la composition suivante :

		Calcul.	Analyse.
4 at. de carbone....	305,74	42,58	42,38
3 at. d'oxygène.....	300,00	41,76	41,24
1 at. d'eau.....	112,48	15,66	16,38
	718,22	100,00	100,00

J'ai dit ailleurs (1) que l'acide nitrique précipite, dans une dissolution de mellitate neutre de potasse, un sel acide très peu soluble qu'on peut obtenir cristallisé en prismes à six pans non symétriques. J'ai vu plus tard que ce sel est du mellitate acide impur, et il renferme une proportion constante de nitrate de potasse. Traité avec l'acide sulfurique, il donne des vapeurs nitreuses. Soumis à l'action de la chaleur, il se boursoufle extraordinairement : à 150° il perd, sans se décomposer, 7 p. 100 d'eau.

Dans trois essais il a fourni 30,7, 30,8, 29,7 p. 100 de potasse. Sa combustion avec l'oxyde de cuivre a donné, dans deux analyses, la première fois 25,338 d'acide car-

(1) *Annales de Poggendorff*, tome VII, page 332.

Digitized by Google

bonique et 11,38 d'eau, la seconde fois 25,279 d'acide carbonique et 12,25 d'eau.

De là on peut tirer la composition suivante :

	Calcul.		Analyse.
1 at. de nitrate de potasse.....	13,2	= 30,7 de potasse..	30,4
4 at. de bimellitate de potasse....	75,1	= 25,4 d'acide carb.	25,3
10 at. d'eau.....	11,7		11,8
	100,0		

Ce sel perd, par la chaleur, 7 p. 100 ou 6 at. d'eau: la séparation des 4 at. d'eau qui restent amène la décomposition du sel. Sa composition pourra être exprimée par la formule suivante :

$$KO, N^2O^3 + 4(KO\overline{M} + H^2O\overline{M}) + 6H^2O.$$

Chose remarquable, ce sont particulièrement les nitrates qui donnent naissance à des combinaisons de ce genre. Qu'on se rappelle ici les combinaisons du nitrate de potasse avec le potassium-sulfowolframiate (Berzélius) et du nitrate d'argent avec les cyanures.

Le bimellitate de potasse proprement dit diffère entièrement du sel que nous venons de décrire. D'abord il est beaucoup plus soluble et forme de gros cristaux prismatiques, transparents (prismes rhomboédriques à quatre pans), qui, sous l'influence d'une chaleur modérée, perdent de l'eau et blanchissent sans se décomposer. On obtient ce sel (bimellitate) en traitant directement la potasse par l'acide mellitique; et, en traitant ce sel par l'acide nitrique, on obtient le mellitate combiné avec du nitrate de potasse.

100 parties de bimellitate de potasse, décomposées par l'acide sulfurique, ont donné 0,154 de sulfate de potasse, conséquemment 23,99 p. 100 de potasse.

0,524 ont fourni à l'analyse au moyen de l'oxyde de cuivre, 0,486 d'acide carbonique, conséquemment 25,64 p. 100 de carbone, quantité qui correspond à 51,06 d'acide mellitique; puis 23,85 p. 100 d'eau.

Digitized by Google

Donc la composition de ce sel est

	Calculé.	Trouvé.
1 at. de potasse.....	24,96	23,99
2 at. d'acide mellitique...	51,25	51,06
5 at. d'eau.....	23,79	23,85
	100,00	

La chaleur lui fait perdre les quatre cinquièmes de son eau; 1 atome d'eau qui reste ne se sépare qu'avec la décomposition de l'acide. La formule de ce sel est donc

$$(KO, \overline{M} + H^2O, \overline{M}) + 4H^2O.$$

J'arrive maintenant à la manière dont se comporte le mellitate d'ammoniaque à une température élevée. Chauffé jusqu'à 150°, ce sel perd beaucoup d'ammoniaque et d'eau, en même temps qu'il se convertit en deux nouveaux produits organiques azotés : l'un a décidément le caractère d'un acide combiné en excès avec de l'ammoniaque; l'autre, qui se trouve mélangé avec ce sel acide, est tout-à-fait insoluble dans l'eau. C'est là, que je sache, le premier exemple d'un acide organique azoté produit aux dépens d'un sel ammoniacal à acide organique non azoté.

Cette transformation s'obtient très-facilement en chauffant le mellitate d'ammoniaque réduit en poudre, placé dans une capsule de porcelaine, sur un bain d'huile; il faut remuer souvent et maintenir la température entre 150 et 160°, pendant plusieurs heures, c'est-à-dire pendant tout le temps que l'on sent l'odeur de l'ammoniaque. Il se dégage de l'ammoniaque déjà à 100°. Lorsqu'on dépasse la limite de 160°, on donne naissance à des produits secondaires qui troublent la netteté du résultat.

Après cette opération, le sel s'est transformé en une poudre d'un jaune pâle que l'eau décompose en deux substances, dont l'une est blanche et insoluble; l'autre est un

Digitized by Google

sel ammoniacal soluble. Il faut laver la substance blanche longtemps, jusqu'à ce que le liquide filtré n'ait plus de réaction acide. Pour la laver, il faut employer l'eau froide, car l'eau chaude l'altérerait, bien que lentement. En évaporant la solution jusqu'à siccité, on voit le nouveau sel ammoniacal se déposer sous la forme d'une matière blanche cristalline.

Considérant la substance blanche insoluble comme une espèce d'amide, je propose de l'appeler *paramide*, et de donner à l'acide du sel ammoniacal le nom d'acide *eu-chronique* (de ευχροος, de belle couleur).

Le paramide, à l'état sec, se présente sous la forme d'une masse blanche, assez compacte. Il jaunit sensiblement à l'air, probablement sous l'influence de l'ammoniaque qui se produit. Il est complétement insipide et inodore. Mêlé avec de l'eau, il a l'aspect de l'argile, et il offre même l'odeur de l'argile humectée. Il est entièrement insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'acide nitrique, et même dans l'eau régale. Il se dissout dans l'acide sulfurique chaud, et l'eau le précipite non altéré de cette dissolution. Il ne perd pas d'eau, et ne s'altère pas à 200°. A une température plus élevée, il se charbonne, développe du cyanure d'ammonium, et forme un produit de sublimation qui se compose en partie d'une matière bleue verdâtre, demi fondue, et en partie d'aiguilles cristallines d'un jaune de soufre, caractérisées par une saveur très-amère. Lorsque le paramide a été obtenu à une température trop élevée, il contient cette matière amère en mélange, qui ne s'en sépare pas entièrement. Il était facile de constater que le paramide n'était pas de l'oxamide.

Le paramide finit par se dissoudre, lorsqu'on le fait bouillir dans une grande quantité d'eau pendant plusieurs jours. La dissolution est acide, et laisse, après l'évaporation, un nouveau sel ammoniacal. Cette transformation s'opère très-facilement lorsqu'on fait agir l'eau, à une

Digitized by Google

température de 200°, dans un tube de verre fermé à la lampe. On obtient une dissolution très acide qui ne contient autre chose que du mellitate acide d'ammoniaque.

Il résulte de là qu'il y a entre le paramide et le mellitate d'ammoniaque le même rapport qu'il y a entre les amides et les sels ammoniacaux correspondants. Le paramide peut provenir de ce que 2 atomes de mellitate d'oxyde d'ammonium $= C^8H^{16}N^4O^8$, ont perdu 1 équivalent d'ammoniaque et 4 équivalents d'eau; et ce qui reste serait $= C^8H^8N^2O^4$. En effet, l'analyse démontre que c'est là la composition du paramide; mais l'explication de son mode de formation n'est admissible qu'en supposant à l'acide euchronique la même composition qu'au paramide.

I. 0,374 de paramide a donné 0,683 d'acide carbonique et 0,052 d'eau;

II. 0,366 de paramide a donné 0,680 d'acide carbonique et 0,064 d'eau;

III. 0,372 de paramide a donné 0,695 d'acide carbonique et 0,5,0 d'eau.

Dans une évaluation qualitative, l'azote était à l'acide carbonique comme 1:8. Ces données fournissent la composition suivante :

8 atomes de carbone.	50,916	50,48	51,37	51,65
2 atomes d'hydrogène.	1,039	1,54	1,93	1,49
2 atomes d'azote.....	14,740			
4 atomes d'oxygène...	33,305			
	100,000			

L'eau fournissait ici le moyen le plus important de contrôler l'analyse. Si celle-ci était exacte, la réaction de l'eau devait produire du bimellitate d'ammoniaque, et c'est en effet ce qui a lieu. Sous l'influence des éléments de 2 at. d'eau,

Digitized by Google

1 at. de paramide se transforme en 1 at. d'ammoniaque et 2 at. d'acide mellitique ; mais cette réaction ne s'opère qu'à 200° : car à 100°, non-seulement cette transformation se fait lentement, mais elle n'est encore que partielle, et il se produit en même temps de l'euchronate d'ammoniaque qui se maintient stable à cette température. On pouvait prévoir que les alcalis donneraient naissance à la même transformation. Cependant leur action n'est pas non plus instantanée ; et le paramide paraît d'abord se combiner, sans altération, avec les alcalis, surtout lorsque ceux-ci ne sont pas en excès. Car le paramide en poudre devient volumineux, floconneux au contact de la potasse ou de l'ammoniaque, et se dissout lorsqu'on y ajoute de l'eau ; et l'acide chlorhydrique précipite de cette dissolution le paramide non altéré, sous forme d'une poudre blanche, non cristallisée. Mais la dissolution du paramide dans de la potasse étant longtemps abandonnée à elle-même, laisse dégager de l'ammoniaque et n'est plus troublée par les acides ; elle manifeste alors les réactions propres à l'acide euchronique. Mais ces réactions elles-mêmes ne sont que transitoires ; car, au bout d'un certain temps, la dissolution ne contient plus que de l'acide mellitique. Sous l'influence de la chaleur, la transformation s'opère immédiatement.

Il paraît cependant qu'en employant l'ammoniaque, la transformation du paramide en acide mellitique est incomplète, et qu'une partie d'euchronate d'ammoniaque se maintient stable.

Le paramide contient-il de l'eau de combinaison, de manière à avoir la formule $C^8N^8O^8 + H^2O$? Pour répondre à cette question, j'ajoutai en une seule fois un grand excès de paramide à une dissolution très-étendue d'ammoniaque caustique, afin de prévenir la formation de l'acide euchronique ; la partie qui s'était dissoute fut traitée par le nitrate d'argent : il se forma un précipité volumineux, gélatineux qui, ayant été lavé et desséché, se présenta sous

Digitized by Google

forme de morceaux jaunâtres. A 150° le précipité devint d'un jaune pur et donna à la combustion 51,22 p. 100 d'argent, = 55,01 d'oxyde d'argent, ce qui donne au paramide le poids atomique 1187 (par le calcul, 1201). S'il y avait eu séparation de 1 at. d'eau, le poids atomique aurait été 1088,5.

0,571 de ce précipité (lavé et desséché) ont donné 0,476 d'acide carbonique et 0,042 d'eau; en d'autres termes, la substance combinée avec l'oxyde d'argent contient 51,22 p. 100 de carbone et 1,81 d'hydrogène.

Lorsqu'on chauffe cette combinaison jusqu'à 200°, elle prend une couleur brune, perd de son poids et il se sépare, non pas de l'eau, mais de l'ammoniaque. Elle laisse un résidu de 52,74 p. 100 d'argent. Chauffée jusqu'à l'incandescence, elle se décompose tranquillement, en noircissant et en dégageant de l'acide prussique. Tout cela prouve qu'à aucune température on ne peut séparer de l'hydrogène sans détruire le paramide totalement.

Acide euchronique.—Nous avons dit que la matière produite de la décomposition du mellitate d'ammoniaque à 150°, se décompose, étant traitée par l'eau, en paramide et en un sel ammoniacal soluble: ce sel c'est l'euchronate acide d'ammoniaque. Si la décomposition est incomplète, l'euchronate contient du mellitate acide d'ammoniaque; si la température a été trop élevée, il est coloré en jaune et contient une certaine quantité de la substance amère dont il a été question plus haut. L'euchronate d'ammoniaque présente à peine quelque forme cristalline; il se dissout en petite quantité et très-lentement dans l'eau froide; sa réaction est fortement acide.

Pour séparer l'acide euchronique, on dissout l'euchronate d'ammoniaque dans une quantité très-petite d'eau bouillante, et on verse dans la dissolution encore chaude, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique. L'acide euchronique se sépare, par le refroidissement, sous forme d'une poudre blanche cristalline; on le purifie en le faisant cris-

Digitized by Google

talliser de nouveau. En faisant refroidir lentement sa dissolution dans l'eau chaude, on peut obtenir l'acide euchronique sous la forme de cristaux petits, mais distincts et déterminables. L'euchronate d'ammoniaque n'est pas décomposé pas l'acide acétique.

L'acide euchronique cristallise en très-petits prismes rhomboïdaux à quatre faces, ordinairement groupés deux à deux; il se dissout très-difficilement; il a une réaction fortement acide et une saveur qui rappelle celle de la crème de tartre.

Les cristaux perdent de l'eau par la chaleur; ils deviennent opaques, sans se réduire en poudre. Quelquefois on obtient l'acide euchronique en cristaux plus gros et jaunâtres, qui paraissent affecter une forme différente des cristaux incolores; mais alors il renferme constamment des traces d'ammoniaque. A 200° l'acide euchronique peut perdre toute son eau sans se décomposer.

0,462	d'acide euchronique	ont donné	0,050	d'eau	= 10,82	p. 100,
0,174	—	—	0,018	—	= 10,34	—.
0,386	—	—	0,042	—	= 10,88	—
0,203	—	—	0,021	—	= 10,34	—

La quantité d'eau qu'il perd à 200° est 10,49 p. 100 (2 at.); il peut être chauffé jusqu'à 280°, sans qu'il s'altère. Au-delà de cette température, il se fond avec effervescence et se décompose, comme le paramide, en cyanure d'ammonium et en un produit de sublimation d'un vert foncé et d'une saveur amère. Lorsqu'on chauffe l'acide euchronique cristallisé jusqu'à 200°, dans un tube de verre fermé à la lampe, avec une quantité d'eau qui ne suffit pas pour le dissoudre, on en obtient une dissolution complète qui après le refroidissement ne laisse aucun dépôt : c'est qu'alors l'acide euchronique s'est transformé en mellitate acide d'ammoniaque.

L'acide euchronique se distingue de tous les corps organiques connus par la manière dont il se comporte avec le

Digitized by Google

zinc métallique. L'acide dissous se change, au contact du zinc, en une matière bleue qui s'y dépose. Une lame de ce métal, plongée dans une dissolution d'acide euchronique, se colore immédiatement à sa surface d'un bleu magnifique. Cette couleur est si intense, qu'une goutte de la dissolution appliquée sur une lame de zinc suffit pour reconnaître la présence des moindres traces d'acide euchronique. Cette matière bleue ne se détache pas du zinc à froid, elle ne s'en détache même pas dans une dissolution bouillante. Dans ce dernier cas la couleur bleue devient si intense, qu'elle paraît noire avec une nuance de rouge, à peu près comme l'indigo. Cette matière bleue se détache lorsqu'on plonge le zinc dans une dissolution très-étendue d'acide chlorhydrique. Lavée et desséchée, elle se présente sous la forme d'une masse noire qui ne contient pas de zinc. A la moindre chaleur, même sur le papier, elle devient aussitôt totalement blanche et se trouve de nouveau transformée en acide euchronique. Il se passe donc ici ce qui se passe dans l'indigo blanc, seulement dans un rapport inverse quant à la couleur. Le phénomène que présente l'acide euchronique au contact du zinc pourrait bien être un phénomène de réduction, et la matière bleue un degré d'oxydation inférieur du radical de l'acide, ou ce radical lui-même. Dans cette dernière supposition, je propose la dénomination d'*euchrone*, qui serait également applicable si l'on voulait envisager ce corps comme une nouvelle combinaison hydrogénée. A mon très-grand regret, le défaut de matière ne m'a pas permis de poursuivre mes recherches sur la nature de l'euchrone, substance qui laisse le champ libre à des investigations théoriques. Je puis cependant encore rapporter ici sa réaction avec les alcalis. La matière bleue en question (*euchrone*) se dissout dans l'ammoniaque de même que dans la potasse; la dissolution est d'une couleur pourpre magnifique et semble surpasser, en richesse et en beauté, le permanganate de potasse ou le muroxyde; mais

Digitized by Google

cette dissolution, exposée au contact de l'air, commence à se décolorer promptement lorsqu'on l'agite ou qu'on la transvase. Quand on plonge du platine en combinaison galvanique avec du zinc, dans une dissolution d'acide euchronique, la formation de l'euchrone paraît s'arrêter, et elle ne se manifeste (sous forme de couleur de pourpre) sur le platine que du moment où l'on sature l'acide avec de l'ammoniaque.

L'euchrone peut également prendre naissance sous l'influence des sels de protoxyde de fer. L'addition de l'acide euchronique libre à une dissolution de protochlorure de fer ne produit aucun changement; mais, dès que l'on y ajoute un alcali, il se produit un précipité abondant d'un violet foncé d'une grande beauté. On ne peut pas séparer ce précipité sans qu'il s'altère; il prend, au contact de l'air, la couleur du peroxyde de fer hydraté, et il se dissout dans l'acide chlorhydrique, sans coloration. Le protochlorure de manganèse et le chlorure de zinc n'ont pas de réaction semblable. J'ai déjà dit que le paramide, étant dissous dans les alcalis, présente, dans les premiers moments, la réaction de l'acide euchronique; il donne avec le zinc un produit pourpre, et avec le protochlorure de fer un produit violacé. La dissolution, longtemps abandonnée à elle-même ou soumise à l'action de la chaleur, n'offre plus aucune de ces réactions; c'est qu'alors l'acide euchronique provenant du paramide s'est transformé en acide mellitique et en ammoniaque.

Il faut noter que, pendant la formation de l'euchrone, en faisant agir du zinc sur une dissolution bouillante d'acide euchronique, il se produit une quantité de gaz à peine appréciable (hydrogène ou ammoniaque). La production de ce gaz n'est probablement qu'un phénomène secondaire qui semble se rattacher à la production d'une petite quantité d'une poudre blanche qui se précipite dans la liqueur, et qui, selon toute apparence, est du mellitate de

Digitized by Google

zinc; il contient du moins de l'oxyde de zinc et exhale, par la chaleur, l'odeur aromatique d'un mellitate.

Bien que je ne puisse pas donner une explication suffisante de ce qui se passe dans toutes ces réactions, j'ai néanmoins été à même de déterminer la composition de l'acide euchronique. Cette composition est importante, en ce qu'elle donne la clef de la formation de l'acide enchronique. Nous avons déjà dit que cet acide se transforme sous l'influence de l'eau à 200°, en acide mellitique et en ammoniaque. Or, comme le paramide éprouve la même transformation, il était naturel de penser qu'il existe entre ces deux corps une étroite analogie; que ces corps sont isomères et donnent les mêmes quantités d'acide mellitique et d'ammoniaque, ou que les quantités relatives de ces produits sont inégales.

Pour déterminer le poids atomique, j'ai employé l'euchronate d'argent et l'euchronate de plomb.

L'*euchronate d'argent* se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune de soufre pâle, pesante, obtenue en précipitant une dissolution étendue de nitrate d'argent avec de l'acide euchronique. Le précipité disparaît d'abord par l'agitation; mais à mesure que la liqueur se refroidit, l'euchronate ne tarde pas à se déposer. Il est insoluble dans l'ammoniaque, qui le décolore; cependant, ainsi traité par l'ammoniaque, il devient tellement gélatineux, qu'il passe en partie par le filtre. Peut-être s'est-il alors produit un corps nouveau; mais, en tout cas, il contient de l'argent. L'acide chlorhydrique précipite l'acide euchronique non altéré. Soumis à l'action de la chaleur, l'euchronate d'argent se décompose tranquillement avec formation de beaucoup de charbon, et avec dégagement d'un gaz brûlant avec une flamme bleuâtre, et exhalant d'abord l'odeur aromatique de l'acide mellitique, puis l'odeur de l'acide cyanique. Après la combustion du charbon, l'argent reste sous forme de morceaux assez compactes.

Digitized by Google

$0^{gr},342$ d'euchronate d'argent, desséché à 170°, ont donné 0,198 d'argent = 62,17 p. 100 d'oxyde d'argent;

$0^{gr},396$ d'euchronate d'argent, desséché à 150°, ont donné 0,2985 de chlorure d'argent = 60,95 p. 100 d'oxyde d'argent;

$0^{gr},393$ d'euchronate d'argent, desséché à 200°, ont donné 0,230 d'argent = 62,85 p. 100 d'oxyde d'argent.

En prenant 62,85 comme le nombre le plus exact, et en admettant dans le sel 1 atome d'oxyde d'argent, on aura le poids atomique de l'acide euchronique = 858. Le second nombre donnerait 930.

$0^{gr},758$ d'euchronate d'argent, desséché à 160°, ont donné, après la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,558 d'acide carbonique et 0,013 d'eau; ce qui fait 20,23 p. 100 de carbone et 0,189 p. 100 d'hydrogène, ou 1,71 p. 100 d'eau, ce qui donne 1 atome d'argent pour 6 atomes de carbone.

L'*euchronate de plomb* a été obtenu en traitant une dissolution bouillante d'acide euchronique par une dissolution étendue d'acétate neutre de plomb. L'euchronate de plomb se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'une poudre cristalline d'un jaune vif. Lorsqu'on chauffe la liqueur séparée, jusqu'à la faire bouillir, on remarque qu'elle se trouble et qu'elle donne un dépôt blanc de mellitate de plomb. L'oxyde de plomb agit donc ici comme les alcalis.

$0^{gr},220$ d'euchronate de plomb, chauffé jusqu'à 160°, ont donné 0,025 d'eau = 11,36 p. 100;

$0^{gr},195$ d'euchronate de plomb anhydre ont donné, après la combustion, 0,0827 d'oxyde de plomb ou 42,41 p. 100; ce qui donnerait le poids atomique de l'acide = 1893, c'est-à-dire à peu près le double de celui qui a été fourni par le sel d'argent. Il faut donc admettre que l'euchronate d'argent est un sous-sel avec 2 atomes d'oxyde d'argent, ou que l'euchronate de plomb est un sur-sel avec 2 atomes d'oxyde.

Ce ne fut qu'après avoir déjà annoncé ces résultats, que je trouvai que les deux sels en question, regardés, après avoir

Digitized by Google

été chauffés à 150°, et à 160° comme anhydres, contenaient encore de l'eau qui ne se sépare qu'à la température à laquelle l'acide lui-même se décompose ; mais il me manquait de la matière pour répéter l'analyse. J'ai pu constater sur l'euchronate d'argent, que 0gr,4015 de ce sel déjà desséché à 150°, perdait, à 200°, environ 0,0085 ou 2,11 p. 100 d'eau. Dans la formule que nous allons donner, la perte d'eau calculée s'élève jusqu'à 2,38, ce qui démontre qu'à partir de 150°, le sel perdait encore de l'eau. Tout cela explique les différences fournies à l'analyse par l'euchronate d'argent exposé à des températures inégales.

L'analyse de l'acide euchronique libre, desséché préalablement jusqu'à 200°, donna les résultats suivants :

I.	0gr,253 ont donné	0,448 d'ac. carbon.	= 48,96 p. 100 de carbone,
		0,040 d'eau.....	= 1,75 p. 100 d'hydrog.
II.	0,197 ont donné	0,374 d'ac. carbon.	= 48,70 p. 100 de carbone,
		0,027 d'eau.....	= 1,51 p. 100 d'hydrog.
III.	0,313 ont donné	0,547 d'ac. carbon.	= 48,32 p. 100 de carbone,
		0,040 d'eau.....	= 1,41 p. 100 d'hydrog.

Dans une analyse de l'azote, qui ne mérite pas d'ailleurs une grande confiance, 0,202 d'acide ont donné 17c.c.,49 de gaz nitreux à 0°, conséquemment 10,98 p. 100 d'azote.

Tous ces résultats, y compris le mode de formation et la réaction de l'acide euchronique à 200°, sous l'influence de l'eau, semblent s'accorder avec la composition $C^{12}N^2O^6$.

Son poids atomique est donc 1694,29. Le poids atomique dérivé de la composition de l'euchronate de plomb, est, en retranchant 1 atome d'eau, 1781 ; celui qui est tiré de l'euchronate d'argent, desséché à 150°, est, en doublant 1 équivalent de l'acide et en retranchant 1 atome d'eau, 1747.

L'euchronate d'argent anhydre peut donc être représenté par

$$2AgO + C^{12}N^2O^6,$$

Digitized by Google

et le sel hydraté par

$$2AgO + C^{12}N^2O^6 + H^2O;$$

il contient 2,38 p. 100 d'eau.

L'euchronate de plomb, desséché à 150°, est

$$PbO, C^{12}N^2O^6 + H^2O,$$

et contient, d'après le calcul, 43,56 p. 100 d'oxyde de plomb; l'analyse donna 42,41. Le sel cristallisé non effleuri est $PbO, C^{12}N^2O^6 + 5H^2O$. Il perd, d'après le calcul, quatre cinquièmes d'eau, ou 12,32 p. 100; l'expérience donna 11,36.

L'acide euchronique, chauffé jusqu'à 200°, est

$$2H^2O + C^{12}N^2O^6;$$

l'acide cristallisé contient 2 atomes d'eau de plus, qui s'en vont par la chaleur et qui s'élèvent, par le calcul, à 10,48. La moyenne de quatre expériences donna 10,59.

On a ainsi les compositions suivantes :

Euchronate d'argent anhydre.

			Calcul.	Expérience.
$2AgO$..	=	2903,22	63,14	62,85
C^{12}....	=	917,25	19,95	20,23
N^2....	=	177,04		
O^6....	=	600,00		
		4597,51		

L'acide euchronique, chauffé jusqu'à 200°, est représenté par

$$2H^2O + C^{12}N^2O^6.$$

Digitized by Google

		Calcul.	Expérience. I.	II.	III
12 atomes de carbone	= 917,25	47,79	48,96	48,70	48,32
2 atomes d'azote....	= 177,04	9,23	»	»	10.98
6 atomes d'oxygène..	= 600,00	31,26	»	»	27,93
2 atomes d'eau.....	= 224,96	11,72	15,81	13,70	12,77
	1919,29				100,00

Le résultat de l'analyse I mérite le moins de confiance, parce que l'acide euchronique qui avait servi était jaunâtre et certainement impur.

L'euchronate d'ammoniaque, tel qu'on l'obtient en exposant à la chaleur le mellitate d'ammoniaque, aura pour formule

$$N^2H^6,\ H^2O + H^2O,\ C^{12}N^2O^6.$$

Je l'ai analysé après l'avoir chauffé jusqu'à 200°, température à laquelle il ne s'altère pas.

0^{gr},308 donnèrent

0,486 d'acide carbonique = 43,62 p. 100 de carbone,
0,081 d'eau..... = 2,91 p. 100 d'hydrogène.

D'après le calcul, il contient

			Calcul.	Expérience.
12 atomes de carbone	= 917,22		42,98	43,62
10 — d'hydrog..	= 62,39		2,92	2,91
4 — d'azote....	= 354,08			
8 — d'oxygène .	= 800,00			
	2133,69			

La composition calculée de l'acide euchronique anhydre est

12 atomes de carbone....	917,22	54,138
2 — d'azote.....	177,04	10,449
6 — d'oxygène....	600,00	35,413
	1694,26	100,000

Digitized by Google

La décomposition du mellitate d'ammoniaque, à une température élevée, consiste en ce que 7 atomes de ce sel donnent

2 atomes	de paramide.....	=	$C^{16}H^{4}\ N^{4}O^{8}$
1 —	d'acide euchronique	=	$C^{12}\quad N^{2}O^{6}$
4 —	d'ammoniaque....	=	$H^{24}N^{8}$
14 —	d'eau.....	=	$H^{28}\quad O^{14}$
7 —	de mellitate d'amm.	=	$C^{28}H^{56}N^{14}O^{28}$

Dans la transformation de l'acide euchronique (à 200°, sous l'influence de l'eau) en acide mellitique et en ammoniaque, 1 at. d'acide donne avec 3 at. d'eau ($C^{12}H^{6}N^{2}O^{9}$), 3 at. d'acide mellitique et 1 at. d'ammoniaque.

3 at.	d'acide mellitique.....	$C^{12}\quad O^{9}$
1 at.	d'ammoniaque.....	$H^{6}N^{2}$
		$C^{12}H^{6}N^{2}O^{9}$

Dans la transformation du paramide, les éléments de 1 at. de paramide et 2 at. d'eau ($C^{8}H^{6}N^{2}O^{6}$) donnent 2 at. d'acide mellitique et 1 at. d'ammoniaque.

2 at.	d'acide mellitique.....	$C^{8}\quad O^{6}$
1 at.	d'ammoniaque.....	$H^{6}N^{2}$
		$C^{8}H^{6}N^{2}O^{6}$

On pourrait admettre une autre analogie de composition entre le paramide et l'acide euchronique, en considérant que 3 at. de paramide $C^{24}H^{6}N^{6}O^{12}$ contiennent les éléments de 2 at. d'acide euchronique et de 1 at. d'ammoniaque, comme si le paramide était du bimellitate d'oxyde d'ammonium ayant perdu 2 at. d'eau.

Il est probable que le paramide et l'acide euchronique donneront, sous l'influence d'une température élevée limitée, des produits nouveaux et remarquables. Ce qu'il y a de certain, c'est que le mellitate d'ammoniaque, le paramide et l'acide euchronique donnent étant chauffés jus-

Digitized by Google

qu'à décomposition, naissance à un produit de sublimation d'un vert foncé et à une substance cristalline, jaune, d'une saveur amère. Avant d'observer la transformation du mellitate d'ammoniaque à 150°, j'avais soumis une portion de ce sel, dans une cornue, à la distillation sur un bain métallique entre 300 et 350°; il passait dans le récipient de l'eau et de l'ammoniaque (libre et carbonatée), et il s'était déposé, à la partie supérieure de la cornue, une substance d'un vert bleuâtre, demi fondue, et une quantité moindre d'un produit blanc, floconneux, cristallin. Il restait dans la cornue une matière charbonnée qui, étant traitée par l'eau, fit voir des cristaux brillants, en aiguilles, d'un jaune verdâtre, et mécaniquement inséparables du reste de la masse. Le résidu de l'évaporation était acide. La matière de la cornue, étant traitée par une solution étendue d'ammoniaque, donna naissance à une liqueur d'un vert foncé; il se déposa, par le refroidissement, de petites paillettes fines, blanches, qui, après la filtration et la dessiccation, formèrent une masse blanche et brillante qui pouvait, sans se décomposer, être sublimée sous forme de produits blancs, floconneux. La liqueur ammoniacale d'un vert foncé (d'où cette matière s'était déposée) donna, étant saturée avec de l'acide chlorhydrique, un précipité d'un bleu verdâtre foncé, difficile à laver; c'était, d'après sa quantité, le principal produit de décomposition.

Ce précipité lavé et desséché, présenta l'aspect d'une matière noire, brillante, friable, qui donna, par le frottement, une poudre d'un vert foncé. Soumis à la chaleur, il produisit du charbon et du cyanure d'ammonium. Le liquide filtré (d'où ce produit avait été séparé) déposa, bientôt après, de petits cristaux jaunes, sans doute identiques avec les aiguilles cristallines que nous avons déjà signalées et qui probablement constituent la même substance amère qui se trouve mêlée avec le paramide soumis à une température trop élevée.

Digitized by Google

RECHERCHES

Sur les sels de plomb formés par les acides de l'azote;

PAR M. EUG. PÉLIGOT.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 23 novembre 1840.)

Proust a observé le premier, il y a trente ans environ, que le plomb métallique se dissout en quantité considérable quand on le met en contact avec une dissolution chaude de nitrate de plomb; le sel nouveau qui se produit, se dépose par le refroidissement de la liqueur, sous la forme d'écailles jaunes et brillantes.

Cet habile chimiste conclut de cette expérience que l'oxyde de plomb est réduit à un degré d'oxydation inférieur au protoxyde : cette interprétation du fait observé par Proust a été combattue par M. Berzélius, qui, dans un travail publié en 1812, démontra que la dissolution du plomb s'opérait non pas par suite de la réduction de l'oxyde de plomb, mais aux dépens de l'acide nitrique contenu dans le sel employé.

Précisément à la même époque, M. Chevreul, sans avoir connaissance des recherches de M. Berzélius, s'occupait du même sujet et arrivait aux mêmes conséquences : dans un Mémoire rempli de faits aussi nouveaux que précis, il décrit deux sels distincts produits par l'action qu'exercent sur le nitrate de plomb des quantités différentes de plomb métallique; puis dans un second travail publié quelques mois après son premier mémoire, il fait ressortir l'accord qui règne entre les résultats analytiques fournis par les deux nitrites séparément obtenus et étudiés par M. Berzélius

Digitized by Google

et par lui. En effet, le sous-nitrite qui renferme le moins d'oxyde de plomb est formé de

	D'après M. Berzél.	D'après M. Chevreul.
Acide et eau.....	20	20
Oxyde.....	80	80

Le sous-nitrite au maximum de plomb, contient

	D'après M. Berzél.	D'après M. Chevreul.
Acide.....	10,175	9,9
Oxyde.....	89,825	90,1

Mais M. Chevreul démontre en même temps que, malgré cet accord apparent dans les analyses, les nitrites qu'il a préparés différaient de ceux de M. Berzélius : ainsi M. Berzélius n'a pas trouvé d'eau dans le nitrite au maximum; M. Chevreul en a trouvé : M. Berzélius dit que ce sel cristallise en petites écailles d'un rouge de brique; celui de M. Chevreul fournit des paillettes couleur de chair, etc.

Occupé depuis longtemps de recherches sur les propriétés encore obscures de l'acide nitreux et de l'acide hyponitrique, j'ai *été* conduit incidemment à préparer et à analyser le sel jaune découvert par Proust; les conséquences à tirer des premières analyses que j'ai faites étant très-différentes de celles qu'on peut déduire des résultats publiés par MM. Chevreul et Berzélius, je me suis cru obligé de reprendre entièrement l'examen des combinaisons étudiées par ces deux illustres chimistes.

En effet, bien que la plupart de mes analyses s'accordent, en ce qui concerne la détermination de l'oxyde de plomb, avec celles de MM. Chevreul et Berzélius, je crois être en mesure de démontrer qu'il existe trois combinaisons bien distinctes formées par l'action du plomb sur le nitrate de plomb, et que deux de ces combinaisons contiennent *non pas de l'acide nitreux*, ainsi que l'ont admis MM. Berzélius et Chevreul, *mais de l'acide hyponitrique :* ainsi ce dernier acide, qui est formé, comme on sait, d'après les analyses

Digitized by Google

de Dulong, de 2 volumes d'azote pour 4 volumes d'oxygène, et qu'on obtient à l'état libre, par la décomposition du nitrate de plomb sec à l'aide de la chaleur, est susceptible, contrairement à toutes les idées reçues, sinon de se combiner directement avec les bases, au moins d'exister, ainsi que l'acide nitreux, en combinaison avec elles.

Le premier sel qui se forme, celui qui a été signalé par Proust, s'obtient en mettant en présence 1 équivalent de nitrate de plomb neutre (2071) avec 1 équival. de plomb (1294). Il convient donc de prendre pour 100 parties de nitrate, 63 parties de plomb : si l'on en emploie 78 part., comme le conseille M. Berzélius, on a un mélange du sel jaune de Proust avec le sel orange qui se forme après; M. Chevreul a déjà fait cette remarque. Si, au contraire, on dissout dans le nitrate de plomb moins de 1 équivalent de plomb, le sel jaune qui cristallise, est mêlé de nitrate de plomb bibasique (1).

La réaction s'opère avec une très-grande netteté ; elle s'exerce même à la température ordinaire et elle se termine rapidement à une température inférieure à 60 ou 70° cent.; la dissolution jaune fournit, par le refroidissement, une cristallisation lamelleuse et très-abondante de sel jaune.

Le nitrate de plomb doit être dissous dans quinze ou vingt fois son poids d'eau, et le plomb doit être en feuilles très minces. En ne portant pas la liqueur au-dessus de la température que je viens d'indiquer, on évite entièrement le dégagement du bioxyde d'azote ; on sait cependant que M. Berzélius a admis que la formation de ce gaz est nécessaire pour interpréter les résultats que l'expérience fournit.

Dans le cas où le sel jaune est mêlé de sel orange, ce qui a lieu quand on fait bouillir trop longtemps la liqueur, ou quand on emploie trop de plomb, on parvient encore à séparer le premier de ces sels en traitant le mélange par une quan-

(1) J'ai constaté que ce sel contient toujours 1 équivalent d'eau ; sa formule devient AzO^5, PbO, HO.

Digitized by Google

tité d'eau chaude insuffisante pour le dissoudre en totalité ; le sel jaune étant beaucoup plus soluble à chaud que le sel orange, cristallise ensuite dans un parfait état de pureté.

J'ai fait un grand nombre de fois l'analyse complète de ce sel et de ceux qui se forment avec d'autres proportions de plomb et de nitrate.

La détermination de l'azote a été faite à peu près par le procédé usité pour le dosage de ce gaz dans les analyses organiques : seulement l'oxide de cuivre était entièrement remplacé par du cuivre métallique. J'ai constaté à chaque expérience que le gaz azote obtenu était parfaitement pur.

L'eau a été déterminée en décomposant le sel à une température rouge en présence du cuivre métallique, et en recueillant l'eau dans un tube taré contenant du chlorure de calcium.

Enfin, la calcination du sel dans un creuset de platine ou bien sa transformation en sulfate, a fourni l'oxyde de plomb. En employant ces procédés, j'ai trouvé que ce sel, desséché à la température ordinaire, est formé, pour 100 parties, de

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Oxyde de plomb.	80,0	80,3	79,8	79,9	79,7	79,9	79,7
	(8)	(9)	(10)	(11)			
Azote.....	5,0	5,0	4,9	4,99			
	(12)	(13)	(14)				
Eau.....	3,7	3,2	3,1				

---

(1) 2,530 matière employée. 2,750 sulfate de plomb en provenant.
(2) 1,482 *idem* 1,618 sulfate de plomb.
(3) 0,673 *idem* 0,730 *idem*.
(4) 1,954 *idem* 2,114 *idem*.
(5) 2,355 *idem* 2,553 *idem*.
(6) 1,481 *idem* 1,183 oxyde de plomb.
(7) 1,321 *idem* 1,054 *idem*.
(8) 5,000 *idem* 218 cent. cub. azote à 16° et 0,745.
(9) 7,000 *idem* 303 *idem* 15° et 0,745.
(10) 7,000 *idem* 271 *idem* 12° et 0,768.
(11) 4,000 *idem* 168 *idem* 13° et 0,759.
(12) 7,000 *idem* 0,264 eau. (13) 5,470 matière, 0,210 eau.
(14) 8,000 *idem* 0,253 eau.

Digitized by Google

Ces résultats s'accordent parfaitement bien avec la formule suivante :

Az.....	177,04	5,0
O^4.....	400,00	11,7
2PbO.....	2789,00	80,1
HO.....	112,50	3,2
	3478,54	100,0

Ils s'accordent également bien avec le dosage de l'oxide de plomb de M. Berzélius et de M. Chevreul; mais M. Berzélius, qui n'a pas déterminé l'azote, admet, *par hypothèse, et en se fondant sur l'existence nécessaire de l'acide nitreux dans ce sel,* qu'il *doit* contenir 6,4 d'eau pour 100. Ce dernier résultat a été contesté par les expériences directes de M. Chevreul, qui a montré que cette dernière quantité n'était pas admissible et que la quantité réelle d'eau devait être de 2,26 à 2,84 pour 100; on voit, d'après cela, que si la véritable constitution de ce sel a échappé à M. Chevreul, malgré ses déterminations si précises, il faut s'en prendre à l'ignorance où l'on était alors d'une combinaison d'azote et d'oxygène dans le rapport qui constitue l'acide hyponitrique : on sait, en effet, que cet acide n'a été connu que quatre à cinq années plus tard.

On voit d'ailleurs que la réaction qui fournit le sel jaune, jusqu'ici considérée comme fort obscure, devient désormais de la plus grande simplicité, puisqu'elle est exprimée par l'équation suivante :

$$AzO^5, PbO + Pb + HO = AzO^4, 2PbO, HO.$$

Le second sel qui se produit quand on emploie une quantité de plomb plus forte que celle qui vient d'être indiquée, est de couleur rouge orangée. Ce sel se prépare en faisant bouillir 1 équivalent de nitrate de plomb avec 1 $\frac{1}{2}$ équivalent de plomb; si l'on emploie plus de 2 équivalents de ce métal, une ébullition prolongée fournit, ainsi que l'a ob-

Digitized by Google

servé M. Chevreul, une liqueur complétement décolorée qui laisse déposer, par le refroidissement, un troisième sel; si, au contraire, on arrête l'opération quand la liqueur présente encore une faible teinte jaunâtre, on obtient une cristallisation mixte de cristaux orangés durs, prismatiques, très denses, et de cristaux jaunes lamelleux d'hyponitrate bibasique : on sépare facilement ces derniers cristaux au moyen de l'eau bouillante qui les dissout en très-grande quantité.

L'analyse de ce sel m'a donné :

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Oxyde de plomb..	86,6	86,8	86,8	86,6	86,5
	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
	86,7	86,5	86,6	86,8	86,5
	(11)	(12)	(13)		
Azote.....	3,2	3,1	3,2		
	(14)	(15)	(16)	(17)	
Eau.....	3,1	2,9	3,0	3,1	

(1) 2,200 matière employée. 1,907 oxyde de plomb en provenant.
(2) 2,772 *idem* 2,407 oxyde de plomb.
(3) 1,366 *idem* 1,186 *idem.*
(4) 1,638 *idem* 1,420 *idem.*
(5) 1,169 *idem* 1,012 *idem.*
(6) 1,913 *idem* 1,660 *idem.*
(7) 2,597 *idem* 2,248 *idem.*
(8) 2,095 *idem* 1,816 *idem.*
(9) 2,227 *idem* 1,934 *idem.*
(10) 1,726 *idem* 1,434 *idem.*
(11) 4,000 *idem* 108 cent. cub. azote à 18° et 0,757.
(12) 4,000 *idem* 130 *idem* à 15° et 0,760.
(13) 5,000 *idem* 136 *idem* à 14° et 0,769.
(14) 3,500 *idem* 0,110 eau.
(15) 3,500 *idem* 0,102 eau.
(16) 4,000 *idem* 0,123 eau.
(17) 6,000 *idem* 0,191 eau.

Digitized by Google

Ces analyses coïncident avec la formule

Az^2.....	354,0	3,1
O^8.....	800,0	7,3
7PbO....	9761,5	86,7
3HO.....	337,5	2,9
	11253,0	100,0

Comme cette formule peut paraître assez bizarre, j'ai longtemps hésité à l'adopter; j'ai même été conduit à la modifier plusieurs fois pour admettre une composition en apparence plus en harmonie avec la production de ce corps. La formule Az^2O^7, 6PbO, 2HO s'accorde passablement avec mes analyses; car elle donne

Oxyde de plomb	86,7
Azote.....	3,6
Oxygène.....	7,4
Eau.....	2,3
	100,0

Je l'avais d'abord adoptée, mais j'ai dû ensuite y renoncer, à cause de l'azote, que j'ai déterminé avec tout le soin possible et qui serait en défaut, dans mes analyses, de 0,5 pour 100. D'autres considérations analytiques dont il va être question, prouveront d'ailleurs qu'il n'est pas possible d'admettre dans ce sel un acide moins oxygéné que l'acide hyponitrique.

Enfin la synthèse vient aussi à l'appui de la formule que j'ai admise; car en faisant bouillir l'hyponitrate jaune avec du protoxyde de plomb en poudre, on obtient ce même sel orange.

M. Berzélius a obtenu un sel d'un rouge de brique foncé au moyen du nitrate de plomb et du plomb : d'après lui, ce

Digitized by Google

sel contient

Acide nitreux.....	10,17
Oxyde de plomb.....	89,83
	100,00

J'ai souvent obtenu un sel de cette couleur et offrant cette composition ; mais en le traitant par l'eau bouillante, en quantité insuffisante pour le dissoudre en totalité, on en sépare le sel orange dont il vient d'être question et le sel rose dont je vais parler : comme la solubilité de ces sels dans l'eau n'est pas très-différente, on doit éviter de produire ce mélange, dont il m'a paru impossible d'extraire ensuite des produits parfaitement homogènes. On en tire parti d'ailleurs en le faisant bouillir pendant longtemps avec un excès de plomb : il se trouve entièrement converti en sel rose, lequel offre la dernière phase de l'action du plomb sur les nitrates ou les hyponitrates de plomb. La formation du sel orange est toujours accompagnée d'un dégagement de bioxyde d'azote ; ce qui empêche de pouvoir représenter cette formation par une équation simple.

Le dernier sel qui se produit est très-peu soluble dans l'eau, car 10,000 parties d'eau en dissolvent 8 à la température ordinaire et 290 à 100°. Il faut donc, pour le former, faire bouillir avec le plomb des dissolutions salines très-étendues. Quand l'eau qui le tient en dissolution est refroidie rapidement, il se précipite sous la forme d'une poudre blanche ; tandis que par un abaissement lent de température, elle fournit des aiguilles soyeuses, d'un rose tendre, qui rappellent l'aspect du carbazotate d'ammoniaque.

Digitized by Google

Son analyse a donné :

	(1)	(2)	(3)	(4)	5)
Oxyde de plomb.	90,4	90,4	90,5	90,2	90,6
		(6)		(7)	(8)
Azote.....		3,2		3,4	2,7
	(9)	(10)	(11)		
Eau.....	1,9	2,0	1,9		

Ce qui correspond à la formule

Az.....	177,0	2,8
O^8.....	300,0	5,0
4PbO..	5578,0	90,4
HO....	112,5	1,8
	6167,5	100,0

Ce sel est donc un nitrite de plomb basique, ainsi que l'ont admis MM. Berzélius et Chevreul.

Je dois ajouter que l'eau que renferme chacun de ces trois sels ne s'en sépare qu'à une température supérieure à 100°; aussi tandis que la plupart des sels de plomb abandonnent toute leur eau dans l'appareil de dessiccation de M. Liebig, ces combinaisons conservent la leur en totalité.

C'est seulement avec le sel dont il vient d'être question qu'on peut se procurer le nitrite de plomb formé par 1 équi-

---

(1) 1,427 matière employée. 1,290 oxyde de plomb.
(2) 1,170 *idem* 1,059 *idem.*
(3) 1,013 *idem* 0,917 *idem.*
(4) 0,813 *idem* 0,734 *idem.*
(5) 0,524 *idem* 0,745 *idem.*
(6) 4,000 *idem* 130 cent. cub. azote à 15° et 0,760
(7) 3,770 *idem* 110 *idem* à 16° et 0,760
(8) 5,735 *idem* 136 *idem* à 16° et 0,759
(9) 8,000 *idem* 0,159 eau.
(10) 1,500 *idem* 0,031 eau.
(11) 8,000 *idem* 0,154 eau.

Digitized by Google

valent d'acide nitreux et 1 équival. d'oxyde de plomb : pour l'obtenir, on fait passer dans la dissolution chaude du sel rose un courant d'acide carbonique ; les trois quarts de l'oxyde de plomb sont précipités à l'état de carbonate, et l'on obtient une liqueur jaune qui, évaporée dans le vide, fournit un sel en prismes jaunes très allongés, très soluble, très altérable et très différent pour l'aspect du nitrate de plomb : la ressemblance qui existe, selon M. Berzélius, entre ce premier sel et le nitrite neutre, tient évidemment à ce que le nitrite qu'il a étudié, ayant été préparé avec les hyponitrates, contenait un mélange des deux sels (nitrate et nitrite) qui résultent de leur décomposition.

Malgré l'accord présenté par toutes les analyses qui précèdent, le poids atomique si élevé des trois combinaisons que je viens d'étudier permet évidemment de les représenter par plusieurs formules très-différentes, qui, sans coïncider aussi bien que celles que j'ai admises avec les résultats analytiques, offrent toutefois une approximation dont on pourrait à la rigueur se contenter : on voit d'ailleurs que, par les procédés d'analyse directe, les différences qui existent entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience portent toutes sur l'oxygène uni à l'azote pour former l'acide nitreux ou l'acide hyponitrique. Cette détermination de l'oxygène étant le point culminant de la question, on comprendra que j'ai dû m'attacher à doser sa quantité d'une manière directe : après beaucoup de tentatives infructueuses, je crois être parvenu à cette détermination par la méthode que je vais indiquer.

Lorsqu'on met l'un des sels qui précèdent en contact avec l'acide acétique, si l'on opère à la température ordinaire, en ayant soin d'ajouter l'acide peu à peu, afin que le mélange ne s'échauffe pas, on voit le sel se dissoudre sans laisser échapper aucun gaz : ainsi tandis que les acides minéraux dégagent de ces combinaisons de la vapeur nitreuse, l'acide acétique même très-concentré et en grand excès les dissout

Digitized by Google

sans les altérer : c'est là une de leurs propriétés qui, je crois, n'avait pas été jusqu'à présent signalée.

Si maintenant on met le peroxyde de plomb en contact avec la dissolution jaune qu'on obtient, la couleur du liquide disparaît en quelques instants, et l'acide nitreux ou l'acide hyponitrique passent à l'état d'acide nitrique : de là résulte la dissolution d'une quantité de peroxyde de plomb qui est en rapport avec la quantité d'oxygène absorbée. L'acide nitreux dissout une fois plus de peroxyde de plomb que ne fait l'acide hyponitrique.

On sépare du peroxyde de plomb restant, le mélange soluble du nitrate et de l'acétate de plomb formés : le poids de cet oxyde après la réaction, comparé à son poids primitif, fournit la quantité qui a été dissoute par un poids déterminé du sel employé qu'on veut analyser.

Pour que cette méthode ait quelque valeur, il faut avoir du peroxyde de plomb très-pur ; car celui qui contient du minium fournit nécessairement une quantité d'oxyde de plomb dissoute trop considérable. La préparation du peroxyde de plomb dans cet état de pureté, présente des difficultés qui m'ont longtemps arrêté : cependant, par des lavages réitérés avec l'acide nitrique étendu et chaud, on parvient à l'obtenir dans un état convenable de pureté ; sa couleur est alors plutôt noire que puce.

Voici les données de ces analyses :

I. $4^{gr},000$ hyponitrate jaune ;
$4^{gr},000$ peroxyde de plomb employé ;
$2^{gr},188$ *id.* restant.

II. $4^{gr},000$ hyponitrate jaune (d'une autre préparation) ;
$4^{gr},000$ peroxyde de plomb employé ;
$2^{gr},190$ *id.* restant.

III. $4^{gr},000$ autre sel jaune ;
$4^{gr},000$ peroxyde de plomb employé ;
$2^{gr},305$ *id.* restant.

Digitized by Google

IV. $4^{gr},000$ autre sel jaune;
$4^{gr},000$ peroxyde de plomb employé;
$2^{gr},250$ *id.* restant.

Ces analyses montrent que 100 de sel jaune employé ont dissous

I.	II.	III.	IV.
45,0	45,2	42,3	43,5

de peroxyde de plomb.

Or le calcul prouve que 100 de sel jaune doivent dissoudre 43,0 de peroxyde de plomb, si l'on considère comme vraie l'équation suivante :

$$AzO^4,\ 2PbO,HO + PbO^2 + 2\bar{A} = AzO^5,\ PbO + 2\bar{A}PbO.$$

Le sel orange a donné

$4^{gr},000$ sel orange;
$4^{gr},000$ peroxyde de plomb employé;
$2^{gr},917$ *id.* restant.

Ce qui donne, pour 100 de sel orange, 27,0 de peroxyde dissous.

En adoptant l'équation

$$Az^2O^8,\ 7PbO,\ 3HO + 2PbO^2 + 7\bar{A} = Az^2O^{10},2PbO + 7\bar{A}PbO + 3HO,$$

on trouve que 100 de sel orange doivent dissoudre 26,5 de peroxyde de plomb. Dans plusieurs expériences, j'ai obtenu la dissolution par le sel orange d'une quantité d'oxyde de plomb un peu plus forte ; mais cette quantité n'a jamais été suffisante pour qu'il fût possible d'admettre dans ce composé un autre acide que l'acide hyponitrique : ces variations tiennent d'ailleurs à la grande difficulté qu'on trouve à sé-

Digitized by Google

parer le sel orange du sel rose qui se produit ensuite. L'analyse par le peroxyde de plomb fournit, sans aucun doute, le meilleur moyen de constater son homogénéité.

Enfin le sel rose a donné :

$4^{gr},500$ de sel employé,
$4^{gr},500$ peroxyde de plomb employé,
$2^{gr},270$ *idem* restant ;

c'est-à-dire 49,5 peroxyde dissous par 100 de sel.

L'équation

$$AzO^5, 4PbO, HO + 2PbO^2 + 5A = AzO^5, PbO + 5\bar{A}PbO$$

exige que 100 de sel rose dissolvent 48,4 de peroxyde de plomb.

Les différences de 1 à 2 centièmes qu'on remarque entre l'expérience et le calcul, dans ces différentes déterminations, tiennent aussi à la difficulté qu'on éprouve à peser l'oxyde de plomb dans un état de siccité comparatif : aucun oxyde, je pense, n'est plus hygroscopique.

Enfin, en décomposant chacun de ces sels par la baryte caustique, on obtient un mélange de nitrate et de nitrite de baryte avec les deux premiers, et de nitrite de baryte avec le dernier. On peut apprécier alors la quantité de nitrite formée par le poids du nitrite d'argent qui se précipite, lorsqu'on verse du nitrate d'argent dans la liqueur préalablement neutralisée par l'acide carbonique.

Il me resterait, pour terminer ce travail, à discuter la constitution des sels que j'ai analysés : l'acide hyponitrique qu'ils renferment doit-il reprendre son rang parmi les acides qui se combinent intégralement avec les bases? ou bien ces sels sont-ils des sels doubles formés par la combinaison des nitrites et des nitrates de plomb basiques? Cette dernière opinion se trouve évidemment plus en harmonie avec les faits que la première, tant à cause des propriétés de l'acide

Digitized by Google

hyponitrique libre, qu'à cause des caractères des deux hyponitrates : ces sels, en effet, ne paraissent exister que parce qu'ils contiennent plusieurs équivalents de base ; et comme l'oxyde de plomb est le seul oxyde qui forme des composés basiques solubles dans l'eau, c'est lui seulement qui peut se combiner avec les éléments de l'acide hyponitrique : au moins toutes les tentatives que j'ai faites pour produire des composés correspondants avec d'autres bases ont été infructueuses. L'acide hyponitrique paraît donc être un acide double, offrant de l'analogie avec l'acide hyposulfurique et l'acide hyposulfureux, plus altérable qu'eux toutefois, et se combinant par conséquent aux bases dans des circonstances plus difficiles à réaliser.

La discussion relative à la nature de ces sels reviendra d'ailleurs quand j'aurai terminé l'examen de l'acide hyponitrique ainsi que celui des nitrites qu'on obtient par des procédés différents de ceux qui viennent d'être signalés.

Condensateur électrique ;

Par M. E. PÉCLET.

Cet instrument est représenté en élévation, en coupe et en projection horizontale, dans les *fig.* 1, 2 et 3, *Pl. I.* Il est composé de trois plateaux de verre dorés superposés, d'une cage en glace qui renferme les lames d'or, d'un trépied garni de vis de rappel, d'un voyant et d'une portion de cercle divisé.

Le plateau inférieur A communique métalliquement avec les lames d'or, comme dans les condensateurs ordinaires, et

Digitized by Google

il n'est verni qu'à la surface supérieure. Le plateau B, qui est placé au-dessus, est garni d'un manche isolant D; il est verni sur ses deux faces, mais non à sa circonférence. Enfin le plateau C est percé à son centre d'un orifice à travers lequel passe la tige qui supporte le plateau B; il est garni d'un cylindre de verre E qui sert à le soulever, et il est verni seulement sur sa surface inférieure. Ces trois plateaux sont en glace dépolie; ils ont été dorés en appliquant l'or sur le verre, après l'avoir seulement humecté avec l'haleine, et ils ont été recouverts d'un grand nombre de couches de vernis à la gomme laque; mais comme il est important que les surfaces vernies restent bien planes, et qu'elles ne restent jamais telles quand le nombre des couches est très-considérable, on polit la surface vernie avec du papier couvert d'émeri très fin, et l'on rend le brillant à la surface en la faisant chauffer, ou en la couvrant d'une nouvelle couche de vernis.

Le plateau inférieur A communique métalliquement avec deux lames d'or R, S, minces, étroites, parallèles et disposées comme dans les condensateurs ordinaires. Ces lames sont placées dans une cage en glace. Cette cage doit être assez large pour que les feuilles d'or, dans leur plus grand écart, ne puissent pas la rencontrer. Sur le fond de la cage qui est en cuivre, sont fixées deux lames de cuivre T et U, destinées à augmenter, par leur influence, la divergence des lames; elles doivent avoir une hauteur telle que les lames d'or ne puissent jamais les rencontrer. On peut placer sur le fond de la cage une boîte renfermant du chlorure de calcium pour dessécher l'air de la cloche: c'est une disposition utile, mais qui n'est pas indispensable.

La cage repose sur un support FGH garni de vis, au moyen desquelles on rend l'appareil vertical. A une des extrémités de ce support, se trouve une tige terminée par une plaque circulaire I percée à son centre d'un très petit trou. L'autre extrémité porte un secteur circulaire divisé en degrés; on règle la hauteur de la pièce qui porte la division

Digitized by Google

et du centre de la plaque *i* de manière que la ligne qui joint ces deux centres soit horizontale, et qu'elle passe par l'extrémité supérieure des deux lames d'or.

Voici maintenant la manière de se servir de cet instrument. On touche le plateau supérieur avec un métal que l'on tient à la main, et le bord du second plateau avec le doigt; on supprime les contacts, on soulève le plateau supérieur et on touche le plateau inférieur; alors on remet le plateau supérieur en place, et l'on recommence un certain nombre de fois la même série d'opérations; enfin on soulève à la fois les deux plateaux supérieurs, au moyen de la tige D : les feuilles d'or éprouvent une divergence d'autant plus grande que le nombre des opérations a été plus considérable.

Ce phénomène est facile à comprendre : quand on touche le plateau supérieur avec un métal tenu à la main et le second avec un doigt, tout se passe comme dans le condensateur ordinaire : les deux plateaux se chargent d'électricités contraires, mais elles sont dissimulées. Lorsqu'on soulève le premier plateau, ces électricités deviennent libres; mais si l'on touche avec le doigt le troisième plateau, ce dernier se charge et dissimule la charge du second; si alors on remet le premier plateau en place, on chargera de nouveau le second, et l'on fera passer de la même manière la charge dans le troisième. Il est évident que si l'électricité du plateau supérieur ne se dispersait pas, il suffirait de le toucher une seule fois avec le métal tenu à la main; mais, pour éviter l'influence de cette perte, il vaut mieux le toucher à chaque apparition. Pour faciliter ces opérations, on place les deux plateaux supérieurs un peu de côté, de manière que leurs centres ne coïncident pas avec celui du plateau fixe, afin de pouvoir toucher le bord du second plateau, sans toucher en même temps les autres; mais il vaut mieux fixer sur le contour du second plateau une petite tige de 8 à 10 millimètres de longueur, que l'on touche directement.

Digitized by Google

On pourrait aussi toucher le second plateau avec une tige d'or que l'on tiendrait à la main.

Pour donner une idée de la puissance de cet appareil, je rapporterai seulement une série d'expériences faites en touchant le plateau supérieur avec un fil de fer. Après un, deux, trois, quatre, cinq et dix contacts, les feuilles d'or ont été écartées de 9°,20, 9,25, 9,31, 9,41 et 9,88.

Au moyen de cet appareil, on peut rendre sensibles des effets inappréciables par le condensateur ordinaire; mais il faut prendre plusieurs précautions indispensables. Il faut d'abord s'assurer que les plateaux ne renferment point d'électricité, et, pour cela, il faut faire une expérience en touchant le premier plateau seulement avec les doigts; ensuite il faut toucher alternativement le premier, le second et le troisième plateau avec le métal sur lequel on opère, et observer si la nature de l'électricité qui fait diverger les feuilles d'or, s'accorde avec celle qui correspond au plateau touché; enfin il faut que le plateau supérieur, dans tous ses mouvements, se meuve bien horizontalement, car lorsqu'il est notablement incliné sur le second, les électricités des deux plateaux peuvent se combiner.

MÉMOIRE

Sur un nouveau galvanomètre;

PAR M. E. PÉCLET.

Les instruments connus sous le nom de *galvanomètres*, et qu'il serait plus convenable de désigner sous celui de *rhéomètres*, ont plusieurs inconvénients graves qui en ren-

Digitized by Google

dent la construction très-difficile, du moins quand on veut obtenir une grande sensibilité.

1°. Il faut employer des fils de cuivre entièrement privés d'action magnétique; car, si cette condition n'est pas remplie, l'aiguille peut avoir trois points d'arrêt, résultant de l'action des deux faisceaux dans lesquels on est obligé de diviser le fil pour faire passer la tige qui relie les deux aiguilles. Or il paraît qu'il est très-difficile de se procurer des fils de cuivre non magnétiques, du moins c'est ce que prétendent les constructeurs de galvanomètres, et ils font un secret des moyens qu'ils emploient pour s'en procurer.

2°. Les deux aiguilles ayant leurs pôles opposés, l'action de la terre sert d'armature à l'une d'elles, et tend à diminuer l'état magnétique de l'autre, de sorte que la sensibilité de l'instrument diminue avec le temps.

3°. Les aiguilles n'ayant qu'un petit diamètre, leur état magnétique est fortement influencé, et d'une manière permanente, par le voisinage d'un aimant, d'un corps magnétique, les chocs et les variations de température. Et quand, par une cause quelconque, la sensibilité de l'instrument a diminué, on ne peut la rétablir qu'en aimantant de nouveau les aiguilles, ce qui présente de grandes difficultés pour atteindre le point convenable, surtout quand les aiguilles ont des longueurs inégales.

4°. Enfin, dans tous les instruments construits jusqu'ici, les aiguilles font un grand nombre d'oscillations avant de se fixer, circonstance très-défavorable quand les courants n'ont pas une instensité constante.

J'ai cherché à faire disparaître ces inconvénients, et à obtenir en même temps une plus grande sensibilité : j'y suis parvenu par la disposition suivante.

La *fig.* 5 (*Pl. I*) représente une élévation de l'appareil, la *fig.* 6 une coupe verticale, et la *fig.* 7 une projection horizontale.

Digitized by Google

Le fil de cuivre, environné de soie, est uniformément enroulé sur un cadre en bois, de manière à ne former qu'un seul faisceau d'une largeur à peu près deux fois plus petite que dans la disposition généralement employée. Sur le cadre se trouve une épaisse plaque de cuivre AB, sur laquelle est tracé le cadran; cette plaque est continue dans une étendue qui dépasse la longueur des barreaux. Le cadre est fixé à une douille en cuivre CD, que l'on peut facilement tourner au moyen du bouton FG. La partie mobile de l'appareil est formée de deux barreaux d'acier II, KK, ayant la forme des aiguilles de boussole, mais de 4 millim. d'épaisseur; ils sont fixés horizontalement, les pôles contraires en regard, perpendiculairement aux côtés horizontaux d'un cadre en ivoire LMNO, dont le côté inférieur est placé dans l'intérieur du cadre autour duquel le fil est enroulé. Au-dessous du barreau supérieur se trouve une aiguille en cuivre très mince PQ, dont l'axe de figure est dans le plan vertical des barreaux, et qui indique la déviation. Au-dessus de ce barreau se trouve une aiguille aimantée RS, mobile autour de son centre et dans le plan des deux barreaux; un cadran vertical indique l'inclinaison de cette aiguille, et permet de retrouver sa position quand elle a été dérangée. Le système des deux barreaux de l'aiguille indicatrice et de l'aiguille mobile dans un plan vertical est suspendu, suivant la méthode ordinaire, à un fil de cocon, fixé par l'extrémité supérieure à un crochet que l'on peut faire monter et descendre au moyen d'une vis qui passe dans un orifice percé dans la cloche de verre qui recouvre tout l'appareil. Les deux extrémités du fil traversent un cylindre de bois placé dans la douille CD, et sont soudés à deux cercles de cuivre isolés TT, UU, et fixés autour de la douille CD; ces deux cercles, dont les diamètres sont différents, sont percés, près de leur circonférence, d'un grand nombre de trous destinés à recevoir des cônes de cuivre soudés aux extrémités des fils conducteurs. La projection

Digitized by Google

horizontale de ces cercles est représentée dans la *fig.* 8.

Par cette disposition, le système ne doit avoir qu'un seul point d'arrêt, puisque le fil métallique ne forme qu'un seul faisceau, et c'est ce qui existe en effet. Dans un des appareils que j'ai construits, le fil de cuivre était tellement magnétique, qu'en employant la méthode ordinaire, l'aiguille pouvait s'arrêter à 0°, à + 20 et à — 20; tandis que, par la méthode que je viens d'indiquer, l'aiguille revenait toujours à 0°. A la vérité, dans la disposition dont il est question, l'angle de déviation est limité, et d'autant plus que le cadre est plus large; mais cet inconvénient n'en est réellement pas un, car, au-delà de 40°, les intensités des courants croissent si rapidement par rapport aux déviations, qu'on n'en peut alors rien mesurer. Dans les nouveaux instruments la limite de déviation est d'environ 45°.

On peut rendre l'état magnétique du système aussi astatique qu'on peut le désirer, en donnant à l'aiguille compensatrice une inclinaison convenable; et cet état primitif peut facilement se reproduire quand, par une cause quelconque, l'intensité magnétique des barreaux a changé. On peut aussi faire varier à volonté la sensibilité de l'instrument, et le faire servir à des usages qui exigeraient des galvanomètres différents.

La plaque de cuivre sur laquelle est fixé le cadran étant continue au-dessous du barreau supérieur, elle agit avec beaucoup plus d'énergie pour atténuer les oscillations de l'aiguille que quand elle est percée d'une fente, comme cela a lieu dans tous les autres galvanomètres. L'aiguille étant à une distance angulaire de 50° ou 0°, et abandonnée à elle-même, parvient au repos après cinq ou six oscillations, dont les amplitudes de chaque côté sont à peu près de 50, 17, 4, 3 et 0.

Enfin, par cette nouvelle disposition, l'appareil peut avoir une sensibilité plus grande que ceux qui sont construits avec de petites aiguilles, parce que la déviation est

Digitized by Google

proportionnelle à l'intensité magnétique de l'une d'elles, et que cette intensité augmente avec la masse. Avec un des appareils que j'ai fait construire, une différence de température de 1° dans les deux soudures d'un circuit court, fer et cuivre, a produit une déviation de 25°; une différence de 20°, dans les deux soudures d'un circuit formé d'un fil de cuivre de 100 mètres de longueur et de 2 millimètres de diamètre, et d'un fil de fer de quelques décimètres de longueur, a produit une déviation de 35°.

MÉMOIRE

Sur la détermination des coefficients de conductibilité des métaux par la chaleur;

Par M. E. PÉCLET.

Lorsqu'une plaque d'un corps homogène est terminée par deux surfaces planes parallèles, maintenues chacune à une température constante, on admet que la quantité de chaleur qui traverse la plaque est proportionnelle à la différence de température de ses faces, et en raison inverse de son épaisseur; mais ces deux lois n'ont point été vérifiées directement, et l'on ne connaît les valeurs des coefficients de conductibilité pour aucun corps. Dans le travail que j'ai entrepris, j'ai eu pour objet de combler la lacune que je viens de signaler.

Dans les Traités de Physique on indique un moyen très-simple, du moins en apparence, pour déterminer le nombre d'unités de chaleur qui passent à travers une lame métallique dont les deux surfaces sont maintenues à des températures constantes. Ce moyen consiste à prendre un vase

Digitized by Google

métallique d'une épaisseur uniforme, qu'on environne de glace et dans lequel on fait arriver de la vapeur d'eau; de la quantité de glace fondue on déduira la quantité de chaleur qui a traversé le métal pendant la durée de l'expérience, pour une différence de température de 100°; et de l'étendue et de l'épaisseur connues du métal on déduira la quantité de chaleur qui traverserait dans l'unité de temps une plaque ayant une étendue égale à l'unité de surface, une épaisseur égale à l'unité de longueur, et pour une différence de température égale à 1°.

J'ai rejeté l'emploi de la glace, comme offrant trop de causes d'erreur, et j'ai d'abord employé la disposition suivante. Deux vases concentriques en fer-blanc, l'un de $0^m,15$, l'autre de $0^m,30$ de diamètre, étaient rétrécis par leur partie inférieure, de manière à n'avoir plus que $0^m,08$ et $0^m,12$ de diamètre; l'intervalle qui les séparait par le bas était fermé par un anneau en liége, et le vase intérieur était fermé par une plaque métallique circulaire de même diamètre, maintenue à distance du bord inférieur du vase par trois petites tiges soudées à sa circonférence et enfoncées dans le liége annulaire; du mastic de vitrier recouvrait l'intervalle, le contour de la plaque et la surface inférieure du liége. L'intervalle des deux cylindres était rempli de coton cardé; le vase intérieur était rempli d'eau, dont on pouvait mêler les différentes couches au moyen d'un agitateur muni d'un grand nombre d'ailes inclinées, et qui portait dans son axe un thermomètre à long réservoir : ce vase était fermé à la partie supérieure par quatre plaques de verre superposées. Au-dessous de la plaque métallique se trouvaient deux cylindres concentriques, l'un de 8, l'autre de 2 centimètres de diamètre; ce dernier était terminé vers le haut par un entonnoir dont les bords n'atteignaient pas la circonférence du cylindre extérieur; le tube extérieur était maintenu à distance de la plaque métallique par une bande de taffetas ciré fortement ficelée autour du tube et de la

Digitized by Google

plaque. Par cette disposition, en faisant arriver de la vapeur par le tube central, elle s'épanouissait uniformément dans l'entonnoir au-dessous de la plaque, et sortait par l'intervalle compris entre les bords de l'entonnoir et le tube enveloppant. L'inclinaison de l'entonnoir, sa distance à la plaque et la distance de son contour au tube extérieur, avaient été calculées de manière que la veine de vapeur conservât toujours la même section.

Voici maintenant la marche qui a été suivie dans les observations. On faisait arriver un grand excès de vapeur dans le tube central placé au-dessous de la plaque ; on agitait régulièrement le liquide, et quand sa température était à peu près de 25°, on comptait, avec un chronomètre, les temps du réchauffement de 5 en 5°.

En admettant que les quantités de chaleur qui traversaient la plaque étaient en raison directe de la différence de température de ses deux surfaces, l'accroissement de température que produirait pendant une seconde une différence de température de 1°, serait donné par la formule

$$a = \frac{m}{t}(\log A - \log T),$$

dans laquelle m représente le module, A et T les excès de température de la vapeur sur celle du liquide, au commencement et à la fin du temps t. Deux observations donnaient une valeur de a, et l'identité de ces valeurs déduites de différentes observations combinées deux à deux, si cette identité existait, établissait l'exactitude de la loi supposée.

Voici les résultats obtenus au moyen d'une plaque de cuivre rouge de $0^m,011$ d'épaisseur :

Températures successives du liquide.	Époques des observations.	Excès de la température de la vapeur sur celle du liquide.	Temps écoulé entre deux observations consécutives.
24°,59	7′	75°,41	
30 ,74	8 49″	69 ,26	121″

Digitized by Google

Températures successives en liquide.	Époques des observations.	Excès de la température de la vapeur sur celle du liquide.	Temps écoulé entre deux observations consécutives.
36°,89	10′55″	63°,15	135″
43 ,03	13 5	56 ,97	140
49 ,18	15 34	50 ,82	146
55 ,33	18 25	44 ,67	167
61 ,48	21 58	30 ,52	196
67 ,63	25 55	32 ,36	233

En déterminant la valeur de a au moyen de deux observations extrêmes, on trouve $a = 0{,}000744$.

Les valeurs de a déduites de deux observations consécutives, sont : 0,00077 ; 0,00073 ; 0,00078 ; 0,00075 ; 0,00070 et 0,00073, dont la moyenne est 0,000752.

Les chiffres significatifs des valeurs de a déduites de deux observations prises dans la série en en sautant une, sont : 75, 77, 72, 76, 75, 72, dont la moyenne est 74,5. Les mêmes chiffres déduits de la série des observations en en sautant successivement 2, 3, 4 et 5, sont : 76, 73, 72, 76, 72, 76 ; 76, 75, 74, 73 ; 76, 74, 74 ; 74, 74, dont les moyennes sont 74,5 ; 74,4 ; 74,5 ; 74.

Les valeurs de a diffèrent peu les unes des autres, et les petites différences qu'on y rencontre ne suivent aucune marche régulière, et doivent être attribuées aux erreurs inévitables dans des expériences de cette nature ; mais elles résultent principalement d'une circonstance que nous indiquerons plus loin.

Des expériences analogues faites avec des plaques de cuivre plus minces, et avec des plaques de plomb, de zinc, d'étain, de fer et de fonte de différentes épaisseurs, ont donné des résultats analogues.

La première loi de la transmission se trouve ainsi vérifiée, du moins pour les métaux sur lesquels j'ai opéré, et dans les limites de température des observations.

En comparant les valeurs de a relatives à des plaques

Digitized by Google

d'un même métal mais d'épaisseurs différentes, je fus très étonné de les trouver sensiblement les mêmes, quoique pour plusieurs métaux les épaisseurs eussent varié de 1 à 20 millimètres, et je doutai de la loi relative à l'influence de l'épaisseur. Mais, dans toutes ces expériences, j'avais remarqué une influence très-sensible de la vitesse de rotation de l'agitateur: la valeur de a augmentait ou diminuait notablement avec cette vitesse, de sorte que la valeur de a, dans une même expérience, ne restait constante qu'à la condition de produire une agitation à peu près uniforme. En considérant en outre que la vapeur, en se condensant, devait couvrir la surface inférieure de la plaque d'une couche d'eau presque stagnante, il n'était pas douteux que, dans ces expériences, la surface de la plaque en contact avec la vapeur n'était pas à 100°, ni l'autre à la température indiquée par le thermomètre, et que la chaleur traversait réellement une lame métallique comprise entre deux lames d'eau, dont l'une était sensiblement immobile, et l'autre ne se renouvelait que lentement ; alors, comme la conductibilité de l'eau est très-petite relativement à celle des métaux, l'influence de la conductibilité du métal disparaissait.

Pour vérifier cette conjecture, j'ai supprimé le chauffage à vapeur, j'ai rempli le vase d'eau à 0° et j'ai plongé la plaque qui le fermait inférieurement, de 1 à 2 millimètres, dans un grand vase rempli d'eau à la température ordinaire ; j'ai terminé l'agitateur intérieur par des bandes de toile de crin qui, dans le mouvement, rasaient la surface de la plaque, et l'eau qui mouillait la surface extérieure était renouvelée au moyen d'un ruban de fil tendu verticalement dans un cadre auquel on donnait un mouvement rapide de va-et-vient. Par cette disposition, l'échauffement de l'eau du vase était très-lent, et le liquide qui mouillait les surfaces de la plaque pouvait être renouvelé rapidement. Les coefficients de transmission obtenus avec le nouvel appareil pour des plaques de plomb de $0^m,001$; $0^m,0025$; $0^m,006$; $0^m,0095$;

Digitized by Google

$0^m,015$ et $0^m,025$, ont été 0,00060; 0,00054; 0,00049; 0,00047; 0,00037; 0,00025. On voit, à l'inspection de ces chiffres, que l'influence des épaisseurs se manifeste d'une manière évidente. Des expériences faites avec des plaques de fer, d'étain, de zinc, de cuivre, ont donné des résultats analogues; mais l'accroissement de conductibilité par la diminution d'épaisseur était d'autant plus faible que les lames étaient plus minces et le métal plus conducteur.

Je devais penser, d'après cela, qu'en augmentant beaucoup la vitesse de renouvellement des liquides qui baignent les deux faces des plaques, et en employant des plaques épaisses des métaux les moins conducteurs, on arriverait à des coefficients qui seraient dans le rapport inverse des épaisseurs.

Je disposai pour cela un nouvel appareil dans lequel l'agitateur intérieur était mis en mouvement par un système d'engrenage, et l'agitateur extérieur consistait en une roue horizontale excentrique au vase, également mise en mouvement par un engrenage, et dont les rayons étaient formés par des tresses fortement tendues, qui, dans le mouvement de rotation, frottaient contre la surface extérieure de la plaque.

La *fig.* 9, *Pl. I*, représente une coupe verticale de ce dernier appareil, la *fig.* 10 une projection horizontale, et la *fig.* 11 une coupe à plus grande échelle de la partie inférieure du vase. ABCD est un vase en fer-blanc fermé inférieurement par la plaque métallique EF, dont la *fig.* 11 indique le mode d'ajustement. Ce vase renferme un tube en cuivre qui porte des palettes placées à différentes hauteurs et à la partie inférieure des toiles de crin; il est guidé dans son mouvement par deux anneaux qui l'enveloppent et qui sont fixés dans leurs positions par les tiges IK et MN. Il est terminé supérieurement par une petite roue dentée. Le vase est fermé par un couvercle dont les bords sont mastiqués, et à travers lequel passe le tube qui porte les ailes

Digitized by Google

destinées à agiter le liquide; ce couvercle porte un anneau O, suspendu à 1 centimètre au-dessus du tuyau, dans lequel on place un bouchon percé, à travers lequel passe la tige du thermomètre dont le réservoir se trouve à peu près au milieu du vase, et qui reste fixe pendant le mouvement des agitateurs. A'B'C'D' est un second vase qui enveloppe le premier auquel il est fixé par trois tiges de verre YYY; il est rempli de coton cardé, et garni de trois pieds à vis M'M'M', qui se placent sur les supports M'N'N', soudés au vase inférieur PQ; le vase A'B'C'D' supporte la roue dentée à manivelle qui engrène dans le pignon du tube central. Enfin le vase PQ renferme une roue horizontale RS dont les ailes en tresse frottent dans leur mouvement la surface inférieure de la plaque EF; cette roue est mise en mouvement par le pignon T, la roue dentée UV et la manivelle X, dont l'axe traverse la boîte à étoupes Z.

Au moyen de cet appareil j'ai pu renouveler 1600 fois par minute le liquide en contact avec les faces de la plaque métallique. En plaçant dans le vase ouvert de l'eau à peu près à 24°, et dans le vase intérieur de l'eau à la température ordinaire, et en employant des plaques de plomb, l'une de $0^m,020$, l'autre de 0,015 d'épaisseur, dans les mêmes circonstances, les durées du même réchauffement du vase intérieur ont été de 500″ pour la première plaque et de 380″ pour la seconde; ce dernier chiffre ne diffère que de 5″ des trois quarts du premier. Ainsi l'on peut considérer la loi des épaisseurs comme vérifiée directement.

Dans ces expériences, la température moyenne du bain extérieur a été de 24°,04, et n'a différé des températures extrêmes que d'une petite fraction de degré, et les excès de températures au commencement et à la fin des expériences étaient 8°,91 et 9,55. Alors le coefficient de réchauffement pour la plaque de $0^m,020$ d'épaisseur était 0,000294; le poids de l'eau renfermée dans le vase, augmenté du poids du vase multiplié par sa capacité calori-

Digitized by Google

fique, étant de $3^k,287$, la quantité de chaleur qui serait transmise à travers la plaque pour une différence de température de 1°, serait égale à

$$0,000294 \times 3,287 = 0,000966;$$

et comme la plaque avait $0^m,005026$ de surface, la quantité d'unités de chaleur qui serait transmise dans les mêmes circonstances à travers 1 mètre carré, serait égale à

$$0,000966 \times \frac{1}{0,005026} = 0,191,$$

et pour une plaque de $0^m,001$ d'épaisseur, elle serait

$$0,192 \times 20 = 3,84.$$

Alors, en admettant les rapports de conductibilité des métaux trouvés par M. Despretz, on obtient les nombres suivants pour les quantités de chaleur qui seraient transmises en 1″ à travers des plaques de 1 mètre carré de surface, de 1 millimètre d'épaisseur et dont les surfaces seraient maintenues à des températures constantes qui différeraient de 1°.

Or....	21,28	Fer....	7,95	Marbre....	0,48
Platine.	20,95	Zinc...	7,74	Porcelaine..	0,24
Argent.	20,71	Plomb..	3,84	Terre cuite.	0,23
Cuivre.	19,11				

D'après d'anciennes expériences de M. Clément, une plaque de cuivre de 1 mètre carré de surface, de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, en contact d'un côté avec de la vapeur à 100°, et de l'autre avec de l'eau à 28°, condense par heure 100^k de vapeur, ce qui fait 15 unités de chaleur par seconde pour une différence de température de 72°, et 0,23 pour une différence de 1°.

Digitized by Google

D'après des expériences récentes de MM. Thomas et Laurens, dans lesquelles le cuivre était disposé en un seul tuyau d'un petit diamètre, on a évaporé 400^{k} d'eau par heure et par mètre carré pour une différence de température de 45°, ce qui fait 1,22 unité de chaleur par seconde et pour une différence de température de 1°. Le chiffre obtenu par MM. Thomas et Laurens est plus élevé que celui de M. Clément, parce que la surface de transmission ayant la forme d'un tuyau d'un petit diamètre, l'air était complétement expulsé, circonstance qui augmente beaucoup la quantité de vapeur condensée.

On voit que dans les circonstances mêmes les plus favorables, le chiffre obtenu pour la transmission de la chaleur à travers le cuivre, quand on ne renouvelle pas le liquide qui mouille les surfaces, est beaucoup plus petit que celui qui résulte des expériences consignées dans ce Mémoire, à cause de la couche d'eau sensiblement immobile qui recouvre au moins une des surfaces.

Il résulte de ce qui précède:

1°. Une vérification directe des lois admises sur la transmission de la chaleur à travers les corps;

2°. La détermination de la valeur des coefficients de conductibilité des métaux;

3°. Ce fait important pour les applications, que, dans le chauffage par la vapeur ou les liquides, avec les dispositions généralement employées, la nature et l'épaisseur du métal n'ont point, ou du moins, n'ont que très-peu d'influence sur la quantité de chaleur transmise, et qu'on augmenterait beaucoup la conductibilité effective en renouvelant rapidement les liquides qui mouillent les surfaces intérieures et extérieures des vases ou des tuyaux.

Digitized by Google

Sur diverses combinaisons nitreuses ;

PAR M. FRÉD. KUHLMANN.

Dans sa séance du 6 mai 1839, j'ai eu l'honneur de signaler à l'Académie l'existence d'un grand nombre de combinaisons que j'étais parvenu à obtenir en mettant en contact les oxydes et acides de nitrogène avec les acides anhydres, et en particulier l'acide sulfurique et les chlorides métalliques. En poursuivant ces recherches, je suis parvenu à étendre le cadre de ces composés remarquables, en formant des combinaisons analogues avec le fluorure de bore et le fluorure de silicium.

Ces composés divers sont tellement nombreux, et les recherches analytiques auxquelles il est nécessaire de se livrer pour compléter leur étude sont tellement longues et hérissées de difficultés, qu'il m'est impossible encore de présenter à l'Académie un travail complet sur ce sujet.

Toutefois, comme depuis ma première communication plusieurs chimistes se sont occupés de questions qui y ont rapport; que M. Henri Rose a publié une analyse du composé de deutoxyde d'azote avec l'acide sulfurique anhydre, composé qu'il a obtenu de son côté; que M. de La Provostaye a étudié l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hyponitrique, je crois nécessaire d'indiquer sommairement les résultats auxquels je suis parvenu jusqu'à ce jour.

L'acide sulfurique anhydre entre directement en combinaison avec le deutoxyde d'azote, les acides nitreux, hyponitrique et nitrique $N_2O_5 + H_2O$.

Je ne suis pas parvenu à obtenir la combinaison de l'acide nitrique anhydre avec l'acide sulfurique anhydre.

Mais l'affinité de l'acide sulfurique anhydre pour l'acide nitrique avec un atome d'eau est si grande, qu'en plaçant

Digitized by Google

l'acide nitrique dans un flacon entouré d'un mélange réfrigérant, et y dirigeant de la vapeur d'acide sulfurique, les vapeurs d'acide nitrique sont absorbées jusque dans la cornue où se trouve l'acide sulfurique, et le col de cette cornue se trouve tapissé de cristaux blancs.

Les divers composés anhydres paraissent donner des composés hydratés correspondants.

La combinaison de SO_3 et de $N_2O_5+H_2O$, soumise à la distillation, a donné d'abord N_2O_4 et beaucoup d'oxygène; en poursuivant cette distillation, il passe une matière qui se solidifie et forme des cristaux blancs dans le col de la cornue, et tout dégagement d'acide hyponitrique et d'oxygène cesse.

Le liquide dans la cornue est d'un jaune foncé, et se décolore par le refroidissement; en contact avec de l'eau, il donne lieu à un dégagement violent de deutoxyde d'azote : ce n'est plus que du sulfate de deutoxyde d'azote. La réaction paraît s'expliquer par la décomposition à une température élevée du composé nitrique en un composé de deutoxyde d'azote beaucoup plus stable : de là dégagement d'oxygène.

Le fluorure de bore et le fluorure de silicium en contact avec le deutoxyde d'azote, l'acide nitreux, l'acide hyponitrique et l'acide nitrique, donnent lieu à des composés correspondants. Le fluorure de bore surtout a une grande affinité pour les composés nitreux. Aucun de ces composés ne forme de combinaison avec le protoxyde d'azote.

Le fluorure de bore et le fluorure de silicium sont absorbés en grande quantité par l'acide nitrique concentré; en dissolutions ils répandent à l'air des fumées blanches : l'action de l'eau déplace de l'acide borique de la dissolution de fluorure de bore; l'action de l'eau ne donne pas lieu à une séparation de silice, en opérant avec la dissolution de fluorure de silicium.

En saturant cette deuxième dissolution par des alcalis, la silice n'est pas précipitée, et le fluorure de silicium

Digitized by Google

dissous paraît entrer dans la composition de la matière saline obtenue. Le composé de fluorure de bore et de deutoxyde d'azote paraît le plus stable; car, en chauffant les composés d'acide nitreux, il se dégage de l'oxygène. Le perchlorure d'étain donne, avec le deutoxyde d'azote, un produit cristallin qui distille avec facilité et se décompose par l'eau. Des produits analogues sont obtenus par le chlorure d'étain et l'acide nitreux, hyponitrique et nitrique; mais la réaction du perchlorure d'étain sur les acides donne lieu en même temps à un dégagement abondant de chlore et d'acide hyponitrique, et, à la distillation, il reste de l'oxyde d'étain.

Les composés nitreux les plus oxygénés paraissent être, par la chaleur, ramenés à l'état de la combinaison des chlorures avec le deutoxyde d'azote, qui présente le plus de stabilité des composés en question.

De l'action des vagues à de grandes profondeurs;

PAR M. SIAU,

Ingénieur des Ponts-et-Chaussées (1).

Les observations dont nous allons rendre compte ont été faites sur des fonds de sables madréporique, blanc et basaltique noir; elles ont eu lieu en étudiant un projet d'établissement de port à Saint-Gilles, où existe une passe naturelle percée dans le banc de corail qui règne le long de la côte.

Lorsque la mer est assez calme pour qu'on puisse voir le sable graveleux du fond de la passe, on remarque qu'il y forme des ondulations parallèles, dont la section transversale augmente comme l'état de la mer qui les a produites.

(*) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XII, page 774.

Digitized by Google

Nous avons apprécié à 30 et 50 centimètres la distance entre deux creux ou deux sommets consécutifs d'ondulations, lorsque nous avons pu les observer; et la profondeur du creux au-dessous du sommet a été trouvée de 10 et 15 centimètres environ.

Dans le creux de l'ondulation sont les matières les plus pesantes, comme le gros sable, les graviers et les petits galets; au sommet de l'ondulation, on voit le sable le plus fin.

Lorsque l'ondulation est formée de matières de même grosseur et de pesanteurs spécifiques différentes, telles que les sables basaltique et calcaire, il arrive que les matières les plus lourdes sont dans le creux, et les plus légères au sommet.

Les ondulations sont un effet de l'action des flots, et s'expliquent facilement. Lorsque l'eau est limpide et qu'on peut voir le fond, les eaux ont peu d'action sur lui, mais lorsqu'elles étaient très agitées, toutes les matières étaient mises en mouvement par elles. Peu à peu la vague a diminué, son action s'est amoindrie; et il est arrivé un moment où elle ne pouvait pas faire marcher les matières les plus lourdes. Alors s'est fait un triage, une espèce de départ: les matières légères se sont séparées, ont continué d'avancer par ondulations, comme cela a toujours lieu; le flot agissant au fond du creux pour les porter au sommet, et laissant à nu les corps les plus pesants.

En avançant dans la passe vers l'entrée, on remarque que les ondulations conservent toujours le même parallélisme, et que leur section diminue de plus en plus. Mêmes observations au large: les ondulations y sont parallèles entre elles, et à très-peu près parallèles à celles de la passe. On y distingue toujours des zones alternatives de matières plus lourdes et de matières plus légères; on les distingue aisément, par de belles mers, à 20 mètres de profondeur.

Si l'on s'avance encore vers le large et qu'on sonde, en

Digitized by Google

ayant soin de bien garnir de suif la base du plomb, on verra, après avoir halé la ligne, les zones dont nous avons parlé empreintes sur ce suif. Tantôt on ramènera une zone uniforme de matières lourdes, et alors le suif aura pris une forme convexe ; tantôt on ramènera une zone de matières légères, et alors le suif aura pris une forme concave. Enfin, à de grandes profondeurs, on pourra ramener à la fois deux petites zones de matières, dont les pesanteurs seront différentes ; et alors on remarquera que les plus lourdes couvrent une protubérance, et les plus légères une dépression du suif.

Ce sont ces considérations qui nous ont amené à reconnaître que, dans ces parages, l'agitation de la mer se fait sentir à une profondeur supérieure à celle qui avait été constatée par d'autres observateurs d'une manière moins précise.

Nous regrettons de n'avoir pas eu les moyens et le temps de pousser nos recherches aussi loin que nous l'aurions désiré, la nature des fonds sur lesquels nous avons opéré se prêtant souvent à ce genre d'observations par les mélanges de matières de pesanteurs spécifiques et de couleurs très-différentes dont ils étaient formés.

La plus grande de nos sondes qui ait été rigoureusement constatée est celle de *cent quatre-vingt-huit mètres* (578 pieds), faite au nord-ouest de la rade de Saint-Paul, sur un fond de sable et de gravier basaltiques, où l'existence des zones a été reconnue avec la plus grande évidence.

Nous avons fait des sondes à une profondeur bien supérieure ; et, quoiqu'il y ait pour nous la plus grande probabilité qu'elles ont donné des résultats analogues, cependant nous ne les citons pas parce qu'elles n'ont pas été renouvelées (1).

(1) *Remarques de* M. Élie de Beaumont *à l'occasion des observations de* M. Siau.

Le résultat auquel est parvenu M. Siau, en essayant de poursuivre jusqu'à leur dernière limite en profondeur les traces de l'agitation des vagues,

Digitized by Google

Note sur la chaleur spécifique du carbone dans ses différents états ;

PAR MM. les professeurs DE LA RIVE et MARCET.

Nous avions terminé le dernier Mémoire que nous avons publié sur les chaleurs spécifiques (1) par une expérience sur la chaleur spécifique du diamant. Dès lors, M. Regnault a publié les recherches qu'il a faites sur la chaleur spécifique du carbone dans ses différents états, et que nous avons rapportées dans l'article qui précède. Le savant physicien français a également déterminé la chaleur spécifique

devient plus intéressant encore lorsqu'on le compare aux faits connus relativement aux plus grandes profondeurs auxquelles on trouve dans la mer des animaux *fixés* au fond et obligés, par conséquent, d'attendre au passage leur nourriture. Il paraîtrait que les deux limites se rapprochent assez l'une de l'autre, et ne dépassent pas habituellement de beaucoup la profondeur de 200 mètres.

M. de la Bèche a consigné à la fin de ses *Researches in theoretical Geology*, un tableau dressé par M. Broderip, où sont consignées, pour un grand nombre de coquillages, les limites supérieures et inférieures entre lesquelles on les trouve respectivement dans le sein de la mer. Il résulterait de ce tableau que les coquilles qui supportent les plus grandes profondeurs sont les térébratules, qu'on a trouvées adhérentes aux rochers jusqu'à 90 fathoms, ou 165 mètres.

D'après les recherches de MM. Quoy et Gaymard, de M. Ehrenberg, de M. Darwin, et de plusieurs autres voyageurs modernes, il paraît que la plupart des polypiers *fixes* ne vivent qu'à de petites profondeurs. Le corail des côtes de l'Algérie est peut-être l'espèce de polypiers adhérents dont on a constaté l'existence aux profondeurs les plus considérables. M. Milne Edwards a dragué lui-même du corail, près de Bonne, à 100 brasses ou 162 mètres. On en dragua quelquefois jusqu'à 120 brasses ou 195 mètres; mais les corailleurs pensent qu'il n'en existe plus au-delà de 150 brasses ou 244 mètres.

On cite un madrépore pêché par Ellis, dans les mers du Groënland, à la profondeur de 420 mètres; mais c'était un *madrépore libre*, à support corné.

(1) *Bibliothèque universelle*, nouvelle série, tome XXVIII, page 360, et *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXXV, page 113.

Digitized by Google

du diamant, et il a trouvé 0,14687 au lieu de 0,1192, que nous avions trouvé. Nous sommes disposés à attribuer la différence assez considérable qui règne entre ces deux résultats, moins à la différence des méthodes qui y ont conduit qu'à la non parfaite identité des diamants qui ont été employés. Nous avons fait usage de poudre de diamant extrêmement fine; M. Regnault a fait ses expériences sur des diamants non divisés : il est également probable que, vu leur destination, les diamants en poudre étaient d'une bien moins belle eau, et par conséquent moins purs que ceux sur lesquels a opéré le savant français. Ces différences, dans la constitution physique et peut-être dans la nature chimique des deux espèces de diamant, peuvent, ce nous semble, expliquer facilement la différence des résultats obtenus.

Quoi qu'il en soit, M. Regnault, tout en arrivant à un nombre plus considérable que celui auquel nous étions parvenus, a montré, comme nous l'avions déjà fait, que la chaleur spécifique du diamant est beaucoup moindre que celle du carbone en poudre, moitié moindre environ. Ce résultat important démontre que la constitution physique joue, dans la chaleur spécifique des corps, un rôle aussi réel que leur nature chimique. Indépendamment de la chaleur spécifique du diamant, M. Regnault a déterminé celle de différentes autres espèces de carbone qui diffèrent les unes des autres sous le rapport de l'état moléculaire, et il a trouvé des nombres qui varient avec ces différentes espèces.

M. le professeur de Saussure nous ayant demandé de déterminer la chaleur spécifique d'une certaine quantité de carbone qu'il avait retirée de la décomposition de l'huile essentielle de térébenthine dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, nous avons opéré cette détermination et profité de cette circonstance pour prendre la chaleur spécifique de trois autres espèces de carbone dont M. Regnault

Digitized by Google

ne s'est pas occupé. L'objet de cette Note est de faire connaître les résultats que nous avons obtenus.

Nous avons fait usage de la méthode de refroidissement, telle que nous l'avons décrite dans notre précédent Mémoire. Nous avons pris toutes les précautions nécessaires pour dessécher avec le plus grand soin, avant chaque expérience, la sphère de cuivre noircie intérieurement et au centre de laquelle est placée, dans une petite boule d'or, la substance dont on détermine la vitesse de refroidissement pour en déduire la chaleur spécifique. Nous avions également soin de faire le vide dans cette sphère de cuivre avant de la plonger dans la glace fondante. Ces précautions avaient pour but d'éviter l'objection que signale M. Regnault, savoir le dépôt d'humidité sur la surface intérieure et noircie de la sphère. Le peu d'écart que nous ont offert les résultats de plusieurs expériences successives, faites dans les mêmes circonstances et sur la même substance, est une preuve que nous avons réussi à nous mettre à l'abri de l'inconvénient signalé.

Nous avons introduit successivement dans la boule : du cuivre réduit par l'hydrogène et en poudre excessivement fine, le carbone préparé par M. de Saussure, du charbon provenant de la calcination d'une branche de peuplier très-jeune (une pousse de l'année précédente), du charbon provenant de la même branche de peuplier, mais fortement trempé, et enfin du charbon préparé avec le plus grand soin par la calcination du sucre en vase clos. Toutes ces substances avaient été réduites en poudre impalpable. Le charbon de peuplier que nous avons trempé, l'avait été en prenant un morceau de ce charbon simplement calciné, le faisant rougir à blanc dans un creuset de platine hermétiquement fermé, et trempant dans de l'eau froide le creuset rempli de charbon rouge-blanc. On sait que cette opération de la trempe modifie singulièrement les propriétés physiques du charbon, augmente sa densité, le

Digitized by Google

rend meilleur conducteur du calorique et de l'électricité, etc.

Voici les résultats calculés au moyen de la formule

$$c = \frac{(MC + p'c')\frac{t}{t'} - MC}{p}.$$

Pour avoir MC, nous avons pris le poids de la boule d'or, celui du verre et celui du mercure de la partie du thermomètre comprise dans la boule d'or; nous avons multiplié chacun de ces trois poids respectivement par la chaleur spécifique de l'or, du verre et du mercure, et nous avons pris la somme de ces trois produits partiels :

Poids de la boule d'or.....	$3^{gr},010$
Poids du mercure du thermomètre.	o ,685
Poids du verre *idem*.....	o ,265

$MC = 3^{gr},010 \times 0,03 + 0^{gr},685 \times 0,033 + 0^{gr},265 \times 0,18$
$= 0,1606.$

On a pris, comme nous l'avons dit, le cuivre pour terme de comparaison, en admettant pour sa chaleur spécifique c' la valeur 0,095; le poids p', sur lequel on a opéré, était de $7^{gr},564$, en sorte qu'on avait

$$p'c' = 7^{gr},564 \times 0,095 = 0,71858.$$

La durée du refroidissement a été observée par une différence de température de 10° centigrades, c'est-à-dire de 14° à 4°. Trois expériences ont donné successivement, pour la valeur de t' relative au cuivre,

	1167″
	1157
	1162
Valeur moyenne de $t' =$	1162

Digitized by Google

Charbon de peuplier non trempé.

$p' = 0^{gr},957$

$t = \left.\begin{matrix} 572'' \\ 577 \\ 574 \end{matrix}\right\}$ Moy. $574''$

d'où $c = 0,2964$

Charbon de peuplier trempé.

$p = 1^{gr},310$

$t = \left.\begin{matrix} 560'' \\ 561 \\ 560 \end{matrix}\right\}$ Moy. $560''$

$c = 0,2009$

Charbon retiré de l'huile essentielle de térébenthine.

$p = 2^{gr},949$

$t = \left.\begin{matrix} 911'' \\ 914 \\ 912 \end{matrix}\right\}$ Moy. $912''$

$c = 0,1801$

Charbon retiré du sucre calciné.

$p = 3^{gr},006$

$t = 845''$

$c = 0,1592$

Les résultats que nous venons de transcrire nous montrent donc d'une manière évidente l'influence qu'exerce sur la chaleur spécifique du carbone son état moléculaire. A mesure que sa densité augmente, sa chaleur spécifique diminue. Le charbon retiré de l'huile essentielle de térébenthine offre déjà à l'œil un aspect bien différent du charbon ordinaire, car il se présente en forme de petites écailles ayant presque l'éclat métallique. Il n'est donc pas étonnant que sa chaleur spécifique ne soit pas la même que celle des autres charbons. Mais la différence la plus frappante est celle qui règne entre le charbon de peuplier simplement

Digitized by Google

calciné, et ce même charbon quand il a été trempé. Il est impossible d'attribuer cette différence, qui consiste en ce que le charbon trempé n'a environ que les deux tiers de la chaleur spécifique du premier, à une différence dans leur nature chimique, car ils proviennent l'un et l'autre de la même branche de peuplier. On ne peut y voir que l'effet de la trempe qui, en modifiant l'état moléculaire, a également altéré la chaleur spécifique de la substance. Il est même assez remarquable que la chaleur spécifique a diminué, par l'effet de la trempe, dans le même rapport à peu près que la densité a augmenté.

Nous n'insisterons pas plus longtemps, pour le moment, sur ce sujet; nous y reviendrons en rendant compte des beaux travaux de M. Regnault. Bornons-nous seulement à remarquer que les différences qu'on observe entre les chaleurs spécifiques déterminées par M. Regnault, et celles que MM. Dulong et Petit et nous-mêmes plus tard avons obtenues, pourraient bien tenir moins à la différence des méthodes employées, qu'à ce que l'état moléculaire des corps sur lesquels on a opéré n'était pas le même dans les expériences qui ont été faites suivant les deux méthodes. En effet, M. Regnault, se servant de la méthode des mélanges, était obligé d'opérer sur des masses compactes; MM. Dulong et Petit, et nous après eux, opérant par la méthode du refroidissement, nous prenions les corps réduits en une poudre aussi fine que nous pouvions nous la procurer.

Poids atomique du fer;

PAR M. CAPITAINE.

Si l'on plonge un morceau de zinc dans une solution de protochlorure de fer aussi neutre que possible, il arrive, au bout de peu de temps, que le zinc devient fortement magnétique; et si l'on prolonge suffisamment l'immersion, le zinc se trouve converti en une masse mamelonnée, qui n'est autre chose que du fer. En même temps il s'est dégagé

Digitized by Google

des bulles d'hydrogène. Par ce procédé, il paraît impossible d'obtenir du fer tout-à-fait exempt de zinc.

Pour y parvenir, il faut souder au zinc une lame de cuivre bien décapée et qui descende dans le liquide ferrugineux. Cette lame se recouvre peu à peu d'une couche lamelleuse de fer qui se détache facilement en pliant le cuivre en différents sens. Le fer est blanc bleuâtre et possède l'éclat métallique, surtout sur la face qui regardait le cuivre; il est extrêmement friable. Pour le sécher sans l'altérer, je le soumets à un courant d'hydrogène pur et sec, à une température rouge obscur; après cette opération, les lames métalliques ont acquis une très grande ténacité. Regardant le fer comme parfaitement pur, j'ai voulu m'en servir pour vérifier le poids atomique donné par les auteurs les plus récents. Je me suis servi de deux procédés.

1°. La peroxydation à l'aide de l'acide nitrique, et la comparaison entre le poids du métal employé et celui du peroxyde;

2°. La dissolution à l'aide de l'acide sulfurique étendu dans un tube gradué sur le mercure, et le mesurage de l'hydrogène dégagé. (Il est difficile de dissoudre ainsi tout le métal.)

Ces deux opérations, et surtout la première, qui me paraît susceptible d'une plus grande exactitude, m'ont toujours donné un poids atomique moindre que 339, et qui, déduit des opérations les mieux faites, s'est peu écarté de 321. Le poids atomique du zinc étant plus fort que celui du fer, on ne peut attribuer à sa présence la différence qui existe entre le chiffre que j'ai obtenu et celui qui est donné comme véritable par les derniers travaux.

Du reste, le fer ainsi obtenu se comporte avec les réactifs comme le fer ordinaire; cependant je dois noter que son peroxyde m'a paru beaucoup plus fusible.

Je n'ai communiqué à l'Académie que la première partie de ce travail, parce que j'ai observé dans la réduction du peroxyde par l'hydrogène certaines singularités dont je n'ai pas eu le temps de me rendre compte. Telle est la formation dans le tube d'une très-petite quantité d'un sublimé blanc volatil, et qui ne se montre que lorsque la température est très-élevée. L'hydrogène était purifié par son passage à travers un flacon très-gros, rempli de potasse et de chlorure de calcium.

Digitized by Google

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MAI 1841.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈT.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	MIDI.
1	754,81	+21,4		754,20	+21,8		752,81	+25,8		752,88	+19,3		+27,7	+14,5	Beau	S. E.
2	752,13	+21,0		751,68	+24,0		751,07	+22,2		751,79	+16,1		+24,1	+13,7	Couvert	O. S. O.
3	751,75	+18,4		750,47	+23,8		750,24	+24,6		749,51	+17,4		+25,9	+15,0	Nuageux	O. S. O.
4	749,02	+21,2		747,99	+24,8		746,82	+24,9		745,53	+20,4		+26,4	+14,5	Nuageux	S. S. O.
5	749,00	+18,0		750,07	+20,0		750,25	+20,5		750,87	+15,0		+22,0	+14,1	Très-nuageux	S. assez fort.
6	750,41	+15,2		751,35	+19,8		751,75	+20,0		754,06	+13,2		+21,0	+11,9	Éclaircies	O. S. O.
7	751,91	+16,6		749,85	+22,3		747,95	+22,2		747,78	+15,7		+24,0	+11,0	Couvert	S. S. E.
8	751,84	+14,8		752,08	+14,5		752,46	+15,2		755,89	+ 9,9		+16,8	+11,2	Très-nuageux	S. O. fort.
9	760,93	+13,4		761,46	+16 0		761,92	+17,1		763,34	+11,2		+18,0	+ 8,4	Très-nuageux	S. O.
10	764,37	+16,0		763,88	+18,3		763,38	+18,6		762,58	+15,2		+19,3	+ 7,3	Couvert	S.
11	759,88	+18,7		758,37	+21,5		757,19	+22,0		756,85	+15,6		+23,8	+14,2	Beau	S.
12	759,00	+13,0		758,89	+15,1		758,20	+18,4		760,03	+13,8		+18,7	+11,2	Couvert	O. N. O.
13	762,23	+13,2		761,89	+15,8		761,39	+11,6		763,05	+12,8		+18,2	+ 9,0	Beau	N.
14	764,06	+11,8		763,94	+13,8		762,57	+15,8		762,46	+12,6		+16,6	+ 7,1	Beau	N. E.
15	761,84	+14,3		761,05	+18,6		759,88	+20,0		758,84	+14,2		+21,5	+ 7,7	Beau	S. E.
16	757,14	+21,1		756,17	+23,7		754,52	+24,4		753,90	+17,1		+26,0	+ 7,6	Beau	S. O
17	751,15	+22,9		750,00	+24,6		748,57	+25,0		747,91	+19,0		+27,1	+10,2	Beau	S. S. O.
18	750,25	+13,5		749,70	+15,6		749,58	+14,0		750,01	+11,8		+17,5	+12,7	Pluie	S.
19	747,53	+14,6		746,22	+16,4		744,49	+16,8		742,73	+12,2		+17,3	+ 8,9	Couvert	S. S. O.
20	746,13	+13,6		746,93	+14,2		747,02	+16,9		749,39	+12,5		+18,0	+10,1	Pluie	S. S. O. fort.
21	747,04	+15,6		748,00	+17,1		748,18	+17,0		748,43	+15,0		+17,8	+ 8,8	Couvert	S. E.
22	748,18	+16,8		750,31	+15,8		750,82	+17,3		753,73	+12,8		+18,4	+11,3	Pluie	O. S. O.
23	757,39	+18,2		758,24	+21,1		758,58	+21,0		759,84	+17,6		+23,2	+10,2	Très-nuageux	S. S. E.
24	757,83	+19,8		757,87	+23,2		757,08	+22,8		757,23	+19,6		+25,6	+15,4	Couvert	E.
25	756,66	+17,2		755,62	+26,4		754,98	+29,4		755,00	+25,7		+31,1	+16,0	Beau	E.
26	756,65	+27,4		755,98	+30,3		755,01	+31,1		754,35	+25,4		+33,8	+18,9	Beau	E.
27	753,70	+27,0		752,25	+29,7		751,78	+31,0		753,31	+22,0		+33,7	+18,2	Beau	S. E.
28	756,64	+21,6		756,86	+24,8		756,32	+25,9		757,37	+19,9		+27,8	+16,7	Beau	S. O.
29	758,25	+16,4		757,97	+16,4		757,68	+15,3		757,25	+14,9		+17,1	+14,2	Pluie continuelle	N.
30	756,83	+15,4		756,90	+16,9		757,12	+17,2		757,17	+15,5		+18,1	+13,3	Couvert	O. N. O.
31	758,21	+19,6		758,25	+21,6		757,52	+22,4		758,40	+18,3		+25,2	+11,7	Vapoureux	N. O.
1	753,62	+17,6		753,30	+20,5		752,86	+21,1		753,42	+15,3		+22,5	+12,2	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	755,92	+15,6		755,32	+17,9		754,34	+18,5		754,52	+14,2		+20,5	+ 9,9	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,606
3	755,22	+19,5		755,11	+22,1		754,84	+22,8		755,37	+18,8		+24,7	+14,1	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,046
	754,92	+17,6		754,58	+20,2		753,95	+20,8		754,44	+16,1					

Digitized by Google

Fig. 5.

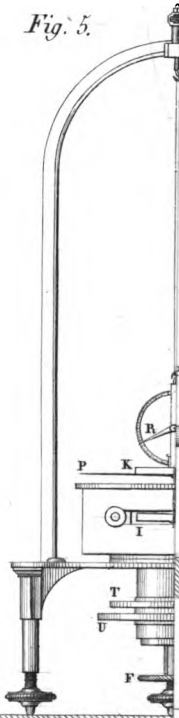


Fig. 9.

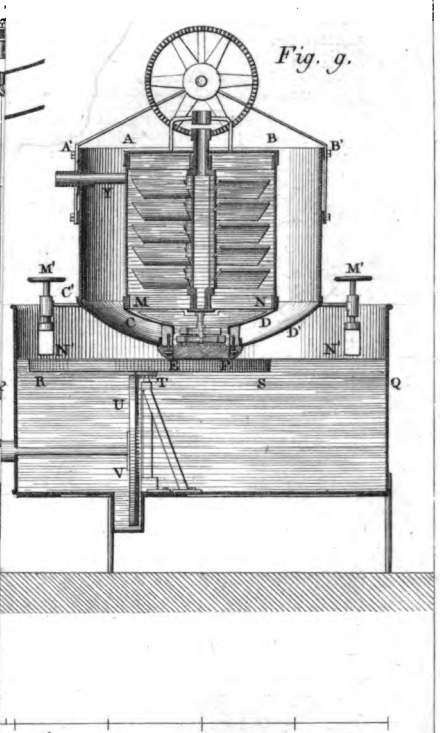
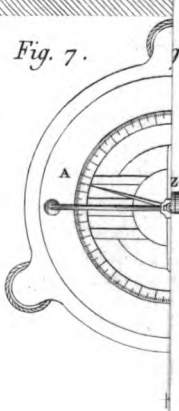
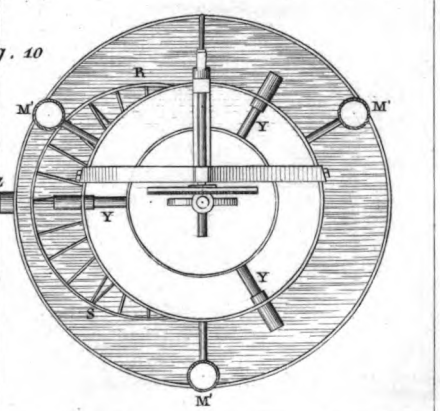


Fig. 7.



7. 10



Gravé par Renou.

Fi

Gion du coefficient

étaux . .

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRE

Pour servir à l'histoire chimique de l'orseille et du tournesol (1);

PAR M. ROBERT KANE.

(Traduit par M. SAINT-EVRE.)

DEUXIÈME PARTIE. — SECTION III. — *Du tournesol.*

Pour isoler les éléments du tournesol, on eut recours à la méthode suivante. Les masses cubiques du tournesol du commerce étant pulvérisées et traitées par l'eau bouillante aussi longtemps que la liqueur sort colorée, laissent un résidu insoluble, d'un bleu plus pâle. On le met alors en suspension dans l'eau, de manière à former une bouillie claire, et l'on ajoute de l'acide muriatique jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé, et que la liqueur ait une réaction fortement acide. On jette le tout sur un filtre. On lave avec de l'eau le résidu rouge, jusqu'à ce que l'excès d'acide ait été enlevé, et l'on dessèche soigneusement.

On fait bouillir dans des quantités successives d'alcool, pour enlever toutes les parties que cet agent peut dissoudre. Les liqueurs alcooliques d'un rouge foncé sont alors évaporées à siccité au bain-marie, et le résidu digéré dans de l'éther sulfurique chaud, jusqu'à ce que ce dernier ne se colore plus. Les solutions éthérées cèdent à la distillation au bain-marie, une matière huileuse d'un beau pourpre et presque fluide. Pour la dégager d'autres substances, on peut redissoudre dans l'éther, et au bout de quelques heures,

(1) *Voyez* la 1re partie de ce Mémoire, page 5.

Digitized by Google

décanter et évaporer l'éther au-dessus de 212° Fahr. J'ai appelé *érythroléine* la substance ainsi obtenue.

La matière dont l'érythroléine a été ainsi séparée, remarquable par sa solubilité dans l'alcool, doit être séchée dans un courant d'air à 212°, pour chasser toutes traces d'éther. Je l'appelle *érythrolitmine*.

La masse, d'un brun-rouge, qui résiste à l'alcool, cède aussi, mais difficilement à l'eau, sa matière colorante. On peut, pour l'isoler, employer deux moyens : 1° faire bouillir dans de grandes quantités d'eau pure qui se colore beaucoup; évaporant les liqueurs réunies, on obtient une masse d'un rouge-sang foncé, et la matière est pure; 2° on peut faire bouillir dans une eau ammoniacale, où la matière se dissout en produisant une coloration bleue. Évaporant à sec, on chasse la plus grande partie de l'ammoniaque, et pour enlever les dernières traces on humecte le résidu d'acide muriatique étendu, puis on lave à l'alcool jusqu'à ce qu'on ait enlevé l'excès d'acide et le sel ammoniac. J'appelle cette substance *azolitmine*.

Les liqueurs bleues obtenues d'abord en infusant les parties de tournesol dans l'eau bouillante, contiennent peu de matière colorante relativement à l'intensité de leur teinte. Pour obtenir cette matière pure, on traite par l'acétate de plomb, on lave le précipité pourpre qui se produit, et on le traite encore humide par un courant d'hydrogène sulfuré. La combinaison résultante avec le sulfure de plomb doit être bien lavée pour enlever l'hydrogène sulfuré, puis infusée dans une eau ammoniacale chaude. On obtient une liqueur bleu foncé qui, évaporée à sec, est humectée par l'acide muriatique et lavée par l'alcool chaud pour enlever le sel ammoniac formé. La matière colorante reste en poudre d'un rouge-brun foncé.

Souvent c'est de l'azolitmine presque pure, mais je l'ai trouvée complétement dégagée d'azote et formant une substance particulière analogue à l'azolitmine par ses

Digitized by Google

propriétés, mais en différant par sa constitution. Elle est fort rare; ainsi je propose de la nommer spaniolitmine, le mot σπανιως servant à désigner sa rareté.

Les éléments du tournesol sont donc naturellement rouges, ils ne deviennent bleus que par leur combinaison avec une base. Il n'y a à proprement parler que deux matières colorantes, l'érythrolitmine; et l'azolitmine, car l'érythroléine est colorée en pourpre-cramoisi seulement par les alcalis, et la spaniolitmine est fort rare. Dans le tournesol du commerce les matières colorantes sont combinées à la chaux, la potasse, l'ammoniaque, et de plus mêlées à une quantité considérable de craie et de sable.

Érythroléine.

Cette substance est demi liquide à la température ordinaire et liquide à 100° Fahr. Sa dissolution dans l'éther est d'une belle couleur rouge. Elle se dissout dans l'alcool en le colorant de même, et donne à l'eau la couleur des œillets sans cependant s'y dissoudre en proportion sensible. Elle est insoluble à l'huile de térébenthine, et soluble à l'eau ammoniacale avec une magnifique couleur pourpre sans trace de bleu. Elle n'est pas volatile et se décompose à la chaleur comme les matières non azotées. Avec les oxydes métalliques elle produit de belles laques violettes par double décomposition. Elle s'identifie à la substance appelée dans l'orseille acide érythroléique; elle est cependant plus aisément fusible, et de composition différente, comme on le verra.

Des analyses nombreuses ont varié entre elles pour la détermination de l'oxygène, mais jamais pour celle du rapport du carbone à l'hydrogène. Un échantillon que je considère comme représentant la substance pure a donné le résultat suivant :

$0^{gr},283$ de matière donna 0,760 acide carbonique et 0,272 eau, ce qui mène à la formule $C_{16}H_{11}O_4$.

Digitized by Google

	Théorie.		Expérience.
C_{26}.....	158,6	74,43	74,27
H_{22}.....	22,0	10,33	10,68
O_4.....	32,0	15,24	15,05
	212,6	100,00	100,00

Je précipitai ensuite la solution ammoniacale d'érythroléine par l'acétate de plomb. La belle laque violette résultante fut séchée à 212° dans l'appareil de Liebig, puis analysée. Le résultat ne donna pas un rapport simple entre l'oxyde de plomb et l'équivalent d'érythroléine, ce qui était dû sans doute à l'omission accidentelle de quelqu'une des précautions convenables. Mais la matière organique avait exactement la même composition. Il ne parut pas y avoir élimination d'eau.

La formule de l'acide érythroléique étant $C_{26}H_{22}O_8$, on verra que l'érythroléine contient moitié moins d'oxygène pour la même quantité d'hydrogène et de carbone. Je crois pouvoir expliquer les variations de mes résultats par la présence simultanée de l'érythroléine et de l'acide érythroléique dans les réactions. Dans l'orseille l'acide érythroléique paraît dominer et donne plus de 67 p. 100 en carbone, tandis que dans le tournesol l'érythroléine donne de 70 à 72 ou 73. La quantité de ces substances est néanmoins très-faible, et il faut opérer au moins sur une livre de tournesol du commerce pour avoir 12 ou 15 grains d'érythroléine.

II. *Érythrolitmine.*

En l'exposant une heure ou deux à la température de 230° Fahr., on se met à l'abri de toute altération pouvant provenir de l'éther.

Elle est d'une belle et pure teinte rouge transparente sans nuance pourprée, peu soluble à l'eau, qu'elle colore en rouge, mais beaucoup dans l'alcool, qu'elle teint en beau rouge foncé. En saturant la liqueur pendant l'ébullition, elle

Digitized by Google

dépose par refroidissement une grande quantité d'érythrolitmine en petits cristaux granulaires nullement brillants, bien que d'un beau rouge foncé. C'est la seule substance de cette série dans laquelle j'aie trouvé une disposition à cristalliser.

L'érythrolitmine donne une dissolution de potasse assez concentrée, avec coloration bleue. Elle se combine avec l'ammoniaque en une substance bleue totalement insoluble à l'eau. Bien que l'érythrolitmine soit fort peu soluble à l'eau, si l'on mêle de l'eau teintée par elle à une dissolution d'ammoniaque, le composé bleu se forme peu à peu et peut se séparer par filtration, laissant l'eau passer incolore. L'ébullition en accélère la séparation. Cette combinaison bleue est cependant très-insoluble; elle ne peut sécher sans perdre de l'ammoniaque et devenir rouge-pourpre. En cet état elle retient encore très-fortement une portion de l'ammoniaque, que la chaleur ne peut pas l'en chasser. L'érythrolitmine se combine avec les oxydes métalliques et forme des laques d'une belle couleur pourpre.

L'érythrolitmine séchée à 212° donna les résultats suivants :

A. $0^{gr},422$ donna 0,853 acid. carb. et 0,330 eau;
B. $0^{gr},423$ de matière séchée à 250° donna 0,844 acide carbonique et 0,311.

Ce qui mène à la formule $C_{26}H_{22}O_{12}$.

	Calculé.	A.	B.
C_{26}....	55,53	55,78	55,3
H_{22}....	8,05	8,69	8,1
O_{12}....	36,42	35,43	36,6

La seconde portion fut séchée à 250°, pour savoir si le vingt-troisième atome d'hydrogène venait de la présence accidentelle de l'eau. Il est évident conséquemment que la vraie formule est $C_{26}H_{22}O_{12} + Aq$. Séchée au-dessous de

Digitized by Google

212°, la matière retient un second équivalent d'eau et sa formule est alors $C_{26}H_{22}O_{12} + 2Aq$.

L'ammoniaque sèche est absorbée avec production considérable de chaleur et déplacement du second équivalent d'eau si l'on emploie la seconde substance. La masse résultante est d'un bleu foncé ; chauffée à 212°, elle perd de l'ammoniaque et sa couleur bleue ; il reste une masse d'un violet-noir rougeâtre, d'où cependant l'ammoniaque ne peut pas être complétement chassée. L'action est la même avec l'ammoniaque sèche ou dissoute dans l'eau.

0,709 de la matière bihydratée $C_{26}H_{24}O_{14}$ fut exposée à un courant d'ammoniaque sec jusqu'à ce qu'elle devînt sèche et froide ; son poids fut alors de 0,729. On la chauffa ensuite dans un courant d'air à 250° jusqu'à ce qu'elle eût cessé de diminuer de poids ; elle pesait alors 0,687, ce qui conduit au résultat suivant :

$C_{26}H_{22}O_{12}$	= 276,6	substance	= 276,6	substance	= 276,6
2HO	= 18,0	donne HO	= 9,0	et alors $\frac{NH_3}{2}$	= 8,5
	294,6	NH_3	= 17,1		285,1
			302,7		

Maintenant 709 : 729 :: 294,6 : 302,8
et 709 : 687 :: 294,6 : 285,5

Si l'érythrolitmine avait abandonné toute l'ammoniaque et retenu un équivalent d'eau, le résultat numérique aurait été le même ; mais les propriétés de la substance d'un brun-pourpre montrent que c'est un composé défini. Elle est insoluble à l'alcool, et traitée par un acide étendu, elle prend immédiatement le rouge transparent de l'érythrolitmine pure.

0^{gr},347 de substance donna 0,691 d'acide carbonique et 0,265 d'eau, d'où la formule $C_{26}H_{22}O_{12} + \frac{NH_3}{2}$, ce qui donne

Digitized by Google

	Théorie.		Expérience.
C_{26}	158,6	55,63	55,07
H_{22}	23,5	8,24	8,48
O_{12}	96,0	36,13	36,45
$\frac{NH_3}{2}$	7,0		
	285,1	100,00	100,00

Le composé d'érythrolitmine et d'ammoniaque étant insoluble, on ne peut former les combinaisons avec les oxydes métalliques par double décomposition. Le meilleur moyen est de le faire bouillir dans l'alcool et d'ajouter l'acétate basique de plomb. Il se forme un précipité violet foncé qu'on fait bouillir quelques minutes pour le laver et le filtrer ensuite. Analysé après une dessiccation à 212°, on eut les résultats suivants :

0^{gr},532 donna 0,606 acide carbon. et 0,229 eau;
0^{gr},583 donna 0,146 oxyde de plomb et 0,105 plomb mét.;

ce qui mène à la formule $C_{26}H_{22}O_{12} + 2PbO$.

Le vingt-troisième équivalent d'hydrogène est ici remplacé par l'oxyde de plomb.

Il est évident que ce corps appartient à la même série que l'érythroléine et l'acide érythroléique, le rapport du charbon à l'hydrogène étant le même, et l'oxygène cependant ayant monté à 12 atomes. Il est démontré que ce corps est un produit direct de l'oxydation de l'acide érythroléique, par le fait suivant : l'acide demi liquide exposé à l'air pendant quelques semaines, se solidifie graduellement. Il est alors insoluble dans l'éther, colore en bleu l'ammoniaque et devient de l'érythrolitmine.

Ces deux corps ont entre eux la même analogie qui existe pour les deux orcéines. L'origine de l'érythroléine est un point sur lequel je ne suis pas complétement fixé.

Digitized by Google

Rocelline. Érythroléine.

$$C_{26}H_{24}O_6 = C_{26}H_{22}O_4 + 2HO.$$

Sans aller plus loin, on peut dire que la rocelline, en se décomposant, donne de l'érythroléine et de l'eau, et qu'en suite l'absorption de l'oxygène produit une suite de réactions fort simples.

Érythroléine	$C_{26}H_{22}O_4$
Acide érythroléique	$C_{26}H_{22}O_8$
Érythrolitmine.....	$C_{26}H_{22}O_{12}$.

S'il en est ainsi, nous trouverons que l'érythroléine existe dans les premiers produits de la formation générale des matières incolores du lichen, et que l'acide érythroléique coexiste avec l'érythrolitmine dans les derniers résultats de l'oxydation graduelle. Cependant ce n'est pas là le cas. Dans l'orseille la première phase ne présente qu'une trace d'érythroléine et d'érythrolitmine, mais en abondance l'acide érythroléique, tandis que dans le tournesol, où la suite des décompositions successives est beaucoup plus avancée, on peut à peine trouver une trace d'acide érythroléique, tandis que l'érythroléine domine, avec beaucoup d'érythrolitmine. La rocelline est donc, suivant moi, convertie en acide érythroléique, qui se change alors en érythroléine et érythrolitmine.

2 at. d'acide érythroléique. 1 at. d'érythroléine. Érythrolitmine.

$$C_{52}H_{44}O_{16} = C_{26}H_{22}O_4 + C_{26}H_{22}O_{12}.$$

L'érythroléine peut alors, en absorbant l'oxygène, devenir acide érythroléique se changeant lui-même en érythrolitmine. D'abord cependant l'acide érythroléique est permanent jusqu'à l'épuisement de la rocelline, et cette permanence est occasionnée par le fait que dans la production de l'orseille une oxydation trop rapide peut être très-nuisible, l'alpha-orcéine étant d'une couleur plus riche que la béta-orcéine. Mais en produisant le tournesol, cette substance est

Digitized by Google

décomposée, et pendant que la masse forme de l'érythrolitmine, de petites quantités d'érythroléine paraissent échapper à l'action de l'air.

Je regarde donc ces trois corps comme dérivés de la rocelline; mais malgré la simplicité de leurs formules qui les ferait dériver d'un seul radical $C_{16}H_{22}$, je les regarde, une fois formés, comme complétement indépendants.

III. *Azolitmine.*

On la sépare par l'acide muriatique; sa préparation a été décrite plus haut; elle est insoluble dans l'alcool, peu soluble à l'eau, et bien plus dans la potasse ou l'ammoniaque dissoute, où elle forme le bleu particulier du tournesol.

Ainsi préparée, l'azolitmine est une poudre d'un brun-rouge foncé, complétement dépourvue de texture cristalline; elle est caractérisée par la présence du nitrogène comme élément.

Tube.	$CO_2 + N.$	N.	CO_2.	N.
A...	128	7	121 ::	1 : 17,3
B...	318	17	301 ::	1 : 18,3
C...	196	11	185 ::	1 : 16,8
D...	528	28	500 ::	1 : 17,8

A. $0^{gr},307$ de la matière séchée à 212° donna 0,550 acide carbonique et 0,148 eau;

B. $0^{gr},376$ de la matière séchée à 212° donna 0,683 acide carbonique et 0,187 eau.

La composition en centièmes serait donc

	A.	B.
Carbone.....	49,50	50,05
Hydrogène.....	5,35	5,52
Oxygène et azote..	45,15	44,43
	100,00	100,00

Digitized by Google

Le carbone étant à l'azote dans le rapport de 18 : 1, il y a deux formules pour représenter les résultats de ces analyses; mais aucune des deux n'est satisfaisante, ce sont $C_{18}H_{11}O_{11}N$ et $C_{18}H_{10}O_{10}N$.

Attribuant la variation à une dessiccation imparfaite, je recommençai en séchant soigneusement à 230°.

0gr,432 donna 0,783 acide carbonique et 0,200 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes,

Carbone.....	49,94
Hydrogène.....	5,14
Oxygène et nitrogène	44,92
	100,00

résultat presque identique au précédent, et indiquant ou que la formule est $C_{36}H_{21}N_2O_{21}$, ou que la substance retient puissamment un demi-équivalent d'eau; et la formule devient

$$C_{18}H_{10}NO_{10} + \tfrac{1}{2}\,Aq;$$

ce qui donne les nombres

C_{18}.....	50,27
$H_{10,5}$.....	4,81
$(O + N)_{10,5}$.....	44,92
	100,00

J'étais curieux d'examiner la combinaison ammoniacale; mais j'obtins des résultats moins définis qu'avec l'érythrolitmine et l'orcéine. Si l'on évapore à sec la liqueur bleue ammoniacale, l'ammoniaque est chassée en partie, mais la portion qui reste n'est pas constante; l'absorption de l'ammoniaque sèche est aussi trop irrégulière pour qu'on puisse l'employer.

La dissolution ammoniacale d'azolitmine produit avec les oxydes métalliques des précipités rouges ou bleus suivant la proportion d'oxyde.

Digitized by Google

L'azolitmate de plomb d'un beau violet, quand il est récemment préparé, devient bleu quand on le dessèche à 250 Fahr.

1,226 donna 0,512 oxyde de plomb et 0,218 plomb métall.;
1,188 0,832 acide carboniq. et 0,220 d'eau.

On en déduit la formule $N_{18} H_{10} NO_{10} + 3PbO$.

		Théorie.		Expérience.
C_{18}.....	109,8	20,01		19,35
H_{10}.....	10,0	1,82		2,00
N.....	14,1	17,15		19,27
O_{10}.....	80,0			
3PbO....	334,8	61,02		59,38
	548,7	100,00		100,00

La laque formée avec l'oxyde d'étain à froid est d'un beau violet ; elle donna le résultat suivant :

0,611 de matière donna 0,466 d'acide carb. et 0,156 d'eau;
1,328 donna, après avoir brûlé toute la matière organique, humecté par l'acide nitrique, et calciné de nouveau, 0,777 peroxyde blanc (acide stannique).

La formule $C_{18} H_{10} NO_{10} + 4SnO + 2Aq$ donne

		Théorie.		Expérience.
C_{18}.....	109,8	22,01		21,10
H_{10}.....	12,0	2,41		2,84
N.....	14,1	28,48		30,07
O_{16}.....	128,0			
4 Sn.....	235,6	47,10		45,99
	499,5	100,00		100,00

Chauffant ce sel assez fort pour chasser l'eau, il se décompose en partie; aussi on ne l'analysa qu'hydraté. Bouilli dans l'eau, il se décolore complétement; l'étain devient peroxyde; il se produit une combinaison d'un blanc ver-

Digitized by Google

dâtre qui absorbe rapidement l'oxygène et qui produit par suite une combinaison rouge d'azolitmine saupoudrée avec le peroxide d'étain.

L'azolitmine paraît liée d'une manière remarquable avec les principes de l'orseille, l'alpha- et la béta-orcéine. De fait, la proportion de charbon, d'hydrogène et d'azote étant la même, ils ne diffèrent que par leur teneur en oxygène, leurs formules étant

Alpha-orcéine.....	$C_{18} H_{10} NO_8$
Béta-océine.....	$C_{18} H_{10} NO_8$
Azolitmine.....	$C_{18} H_{10} NO_{10}$

Je me contenterai d'ajouter ici que bien que ces corps soient seulement produits par l'action de l'oxygène, néanmoins, une fois formés, ils doivent être considérés comme autant de corps indépendants.

IV. *Spaniolitmine.*

Le plus souvent le sel de plomb préparé par la solution de tournesol dans l'eau ne contient que de l'azolitmine ; mais quelquefois elle renferme de la spaniolitmine qui n'en diffère que par l'absence du nitrogène. Mêlée à l'azolitmine, elle ne peut s'en séparer par aucune méthode que je sache: le plus simple moyen analytique consiste à recueillir le mélange gazeux produit par la combustion, et déterminer le rapport en volume entre l'acide carbonique et l'azote: s'il est :: 18 : 1, la substance est l'azolitmine pure ; s'il n'y a pas d'azote, c'est de la spaniolitmine pure, et si le rapport est 30, 40, 50 pour 1, on n'aurait à opérer que sur un mélange. Comme l'azolitmine et l'érythrolitmine, la spaniolitmine bleuit sous l'influence des alcalis. Elle est d'une couleur rouge transparente, insoluble à l'alcool et à l'éther, et à peine soluble dans l'eau, qu'elle colore en rouge transparent. La combinaison avec l'ammoniaque est décomposée par une chaleur très-modé-

Digitized by Google

rée, bien qu'imparfaitement. Les précipités avec les solutions métalliques sont identiques en apparence à ceux formés par l'azolitmine.

0,311 de matière séchée au bain d'huile, à 250° Fahr., donna 0,501 acide carbonique et 0,087 d'eau. D'où résulte la formule $C_{18} H_7 O_{16}$.

		Théorie.	Expérience.
C_{18}	109,8	44,85.	44,54
H_7	7,0	2,86	3,11
O_{16}	128,0	52,29	52,35
	244,8	100,00	100,00

Un beau sel de plomb violet séché à 250° donna les résultats suivants :

2,648 donna 0,158 oxyde de plomb et 0,661 plomb métallique ; d'où la formule

$$C_{18} H_7 O_{16} + 5 PbO.$$

Ce qui donne

		Théorie.	Expérience.
C_{18}	109,8	13,69	12,81
H_7	7,0	0,75	1,09
O_{16}	128,0	15,97	16,10
$5PbO$	558,0	69,59	70,00
	802,8	100,00	100,00

Ce sel séché à 180° retient environ 3,5 pour 100 d'eau qu'il perd à 250° Fahr. Sa composition est probablement alors

$$C_{18} H_7 O_{16} + 5 PbO + 3 Aq.$$

Avec l'oxyde d'argent, la spaniolitmine donne une belle laque pourpre qui noircit graduellement à la lumière.

0,894 de matière séchée à 212° donna, par calcination, 0,482 d'argent métallique ;

Digitized by Google

1gr,762 donna 1,206 d'acide carb. et 0,271 d'eau, ce qui donne

		Théorie.	Expérience.
C_{18}	109,8	18,53	18,92
H_7	7,0	1,18	1,61
O_{19}	152,0	25,64	25,55
Ag	324,0	54,65	53,92
	592,8	100,00	100,00

La solution aqueuse de spaniolitmine dans l'eau ammoniacale décomposée par l'acétate de plomb, produit un précipité bleu azuré qui n'est pas altéré par un excès d'ammoniaque.

A. 1gr,762 séché à 250°, au bain d'huile, donna 0,520 oxyde de plomb et 0,900 de plomb métallique;

B. 2gr,161 séché à 250°, au bain d'huile, donna 1,159 de plomb métallique et 0,558 oxyde de plomb;

C. 3gr,558 donna 0,152 d'eau et 0,846 acide carbonique.

La formule résultante est donc $C_{18} H_7 O_{16} + 12 PbO$.

La substance séchée à 150° retient 5 pour 100 d'eau qu'elle perd complétement de 212 à 250°. Le sel hydraté est alors probablement $C_{18} H_7 O_{16} + 12 PbO + 9 Aq$ ou $C_{18} H_7 O_{16} + 3 PbO + 9 (PbO\ Aq)$.

Le résultat justifie pleinement dans mon opinion la formule adoptée. On pourrait objecter que dans l'analyse du sel d'argent on obtient trop de carbone, en ayant 39 pour 100; mais une autre raison pour adopter cette formule est qu'elle explique facilement la formation de la spaniolitmine aux dépens de l'azolitmine, celle-ci perdant 1 équivalent d'ammoniaque et gagnant 6 équivalents d'oxygène.

Azolitmine.....	$C_{18} N_{10}$	N	O_{10}
	$-N_3$	$-N$	$+ O_6$
Spaniolitmine.....	C_{18}	N_7	O_{16}

Digitized by Google

L'hydrogène et l'azote n'existant pas dans l'azolitmine à l'état d'ammoniaque, bien qu'ils puissent s'échapper à cet état, 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 d'oxygène et le nitrogène par 3 d'oxygène, comme l'ont prouvé les recherches de M. Laurent et d'autres.

Si cependant on suppose que la spaniolitmine provient de l'érythrolitmine, on peut adopter une formule déduite des considérations de la substitution et s'accordant parfaitement avec les résultats analytiques.

Erythrolitmine.....	$C_{26} H_{22} O_{12}$
	$- H_{11} + O_{11}$
Spaniolitmine.....	$C_{26} H_{11} O_{23}$

Les résultats concordent mieux avec l'expérience, mais la composition du sel de plomb s'y oppose. En effet, la matière organique du sel de plomb étant $C_{26} H_{11} O_{23}$, l'oxyde de plomb y est au nombre de $7\frac{1}{2}$ équivalents, ce qui peut à peine se renfermer dans les limites des erreurs d'expérience. Le sel de plomb basique concorde bien avec la formule $C_{26} H_{11} O_{23} + 16PbO$.

J'aurais tort, avec les quantités limitées que j'ai pu obtenir, d'adopter exclusivement une formule. L'élimination de l'azote ne se présente que très-rarement; aussi je laisse à d'autres investigateurs le soin de déterminer si l'équivalent de spaniolitmine est $C_{18} H_7 O_{16}$ ou $C_{26} H_{11} O_{23}$.

Section IV. — *Décoloration des corps existant dans l'orseille et le tournesol.*

Parmi les différentes hypothèses faites de temps en temps par les chimistes sur la nature du tournesol, l'idée de Perretti est la plus exacte. Le tournesol est rougi par les acides, parce que ces acides enlèvent l'ammoniaque qui produit la coloration bleue et mettent en liberté la matière colorante, pourvu qu'ils forment en s'unissant à l'alcali des

Digitized by Google

corps avec lesquels celle-ci n'ait aucune tendance à s'unir. Ainsi s'éclaircit le mystère de la coloration rouge du papier de tournesol, qui servait à certains chimistes à démontrer positivement le pouvoir basique des combinaisons d'hydrogène. C'est tout simplement le chlorure d'hydrogène qui, avec la potasse, forme du chlorure de potassium, avec l'ammoniaque du sel ammoniac, et met en liberté la matière colorante particulière : ce qui montre que la coloration rouge du tournesol n'est pas une preuve de l'acidité du chlorure d'hydrogène, mais qu'il se produit la décomposition suivante, qui est toujours la même en principe, qu'on mette en jeu l'hydrogène ou un métal, en mettant d'un côté l'azolitmate d'ammoniaque et le chlorure d'hydrogène, et de l'autre l'azolitmate d'ammoniaque et le chlorure de cuivre.

D'abord on a

$$(C_{18}H_{10}NO_{10}+NH_4O)+ClH=(C_{18}H_{10}NO_{10}+NO+HO)+ClNH_4,$$

et ensuite

$$(C_{18}H_{10}NO_{10}+NH_4O)+ClCu=(C_{18}H_{10}NO_{10}+CuO)+ClNH_4.$$

Les matières colorantes de l'orseille et du tournesol sont-elles des acides? Elles ne rougissent pas le tournesol; mais si du papier brun de turmorié (sorte de racine jaune) est mis en contact avec ces corps rouges, l'alcali se partage entre la matière rouge et la jaune, et la couleur brune de l'un diminue suivant que l'autre bleuit davantage. Une des propriétés les plus singulières de ces corps est de se décolorer dans une foule de circonstances et de produire une suite de combinaisons blanches à l'abri de l'air, mais qui, mises en contact avec lui, se colorent graduellement.

On sait depuis longtemps que l'hydrogène sulfuré a la propriété de blanchir le tournesol. Quelques-uns l'attribuent à une désoxydation faite par l'hydrogène; d'autres croient que le gaz se combine sans altération avec la ma-

Digitized by Google

tière colorante. Ils se trompent cependant en supposant la matière colorante bleue.

1°. D'abord si l'on traite par l'hydrogène sulfuré pur une solution limpide d'un sel alcalin de tournesol ou d'orseille, on obtient une liqueur incolore à peine opaline, la quantité de soufre déposée étant inappréciable. La liqueur contient un sulfure alcalin, comme on peut le prouver par un sel de fer ou de manganèse. Faisant bouillir, on chasse l'hydrogène sulfuré : la liqueur devient rougeâtre ; mais il faut une longue ébullition ou une exposition à l'air pour obtenir la teinte complétement rouge. On ne peut même complétement la produire sans ajouter un peu d'alcali. Pour l'azolitmine la réaction est évidemment :

$$C_{12}H_{10}NO_{10} . NH_3 + 2SH = C_{18}H_{10}NO_{10} . HS + SNH_4.$$

2°. Une solution de persulfure de calcium ou de barium mêlée à la teinture bleue de tournesol, il n'y a pas décoloration. Il se dépose un peu d'azolitmate bleu de chaux ou de baryte. Ajoutant un acide, on dégage immédiatement l'hydrogène sulfuré, et la couleur bleue disparaît d'un seul coup.

3°. L'azolitmate de plomb traité par un courant d'hydrogène sulfuré est converti en une poudre noire qu'on ne peut distinguer, à l'aspect, du sulfure de plomb : on peut la faire bouillir dans l'eau sans la décomposer ; mais en prolongeant l'ébullition, elle cède de l'azolitmine. Traitée par la potasse ou l'ammoniaque, on obtient de suite une couleur bleue foncée, et il reste du sulfure de plomb. C'est donc une combinaison chimique d'azolitmine et de sulfure de plomb correspondant à celle qui contient l'oxyde de ce métal.

$C_{18}H_{10}NO_{10} + 3PbO$ est analogue à $C_{18}H_{10}NO_{10} + 3PbS$.

Cette matière noire ne peut être de l'azolitmine mêlée mé-

Digitized by Google

caniquement au sulfure de plomb; car l'eau d'hydrogène sulfuré dissout mieux l'azolitmine que l'eau pure.

4°. Si l'on traite la béta-orcéine combinée à l'oxyde de plomb, par l'hydrogène sulfuré, il devient évident que le produit est une combinaison d'orcéine et de sulfure de plomb. On peut le faire bouillir dans l'alcool sans qu'il cède trace de matière colorante; mais l'ammoniaque produit une décomposition immédiate en ramenant la riche coloration violette. Il est remarquable cependant qu'un excès d'hydrogène sulfuré a la même action qu'aurait l'ammoniaque sur le béta-orcéinate de plomb, c'est-à-dire qu'il produit un sel plus basique. Ainsi, dissolvant le béta-orcéinate dans l'eau et le traitant par l'hydrogène sulfuré, on trouvera beaucoup de béta-orcéine dans la liqueur incolore combinée avec l'hydrogène sulfuré. La réaction est celle-ci :

$$2(C_{18}H_{10}NO_8 . 3PbO) + 7SH = C_{18}H_{10}NO_8\,6PbS + C_{18}H_{10}NO_8\,HS.$$

5°. Il est très-intéressant de déterminer si, dans la matière décolorée, il y aurait remplacement d'oxygène par le soufre. Il est prouvé qu'il n'en est pas ainsi pour la composition des combinaisons avec les sulfures métalliques. En détruisant par l'acide nitrique les combinaisons de béta-orcéine et d'azolitmine avec le sulfure de plomb, je trouvai qu'il se formait du sulfure neutre de plomb, et que les liqueurs ne contenaient pas trace d'acide sulfurique. Le soufre existait donc seulement en quantité suffisante pour sulfurer le plomb et non pas pour remplacer l'oxygène.

Il en résulte que, de même que les matières colorantes se combinent avec l'eau pour former différentes nuances de rouge, avec l'ammoniaque pour produire une série de corps bleus ou violets, de même elles se combinent avec l'hydrogène sulfuré pour former des combinaisons incolores quand elles sont dissoutes, et probablement blanches si elles étaient solides. J'essayai souvent, mais en vain, de les obtenir so-

Digitized by Google

lides. En comparant la suite de corps

$$C_{18}\,H_{10}\,NO_{10} + HO,$$
$$C_{18}\,H_{10}\,NO_{10} + HAd,$$
$$C_{18}\,H_{10}\,NO_{10} + HS,$$

la similitude de caractère commune au soufre, à l'amidogène et à l'oxygène est évidente. De même que ces matières se combinent aux oxydes métalliques et à leurs sulfures, de même peut-on s'attendre un jour à découvrir de leurs combinaisons avec les amidures métalliques.

Les matières colorantes du tournesol peuvent être blanchies encore par d'autres agents de désoxydation. On sait depuis longtemps que l'hydrogène naissant détruit les couleurs de beaucoup de fleurs; et j'ai trouvé qu'on pouvait blanchir par ce moyen toutes les matières colorantes du tournesol et de l'orseille, et les convertir en corps nouveaux. On peut les blanchir au moyen de corps très-avides d'oxygène, les protoxydes d'étain et de fer, et alors elles peuvent se combiner en laques qui se colorent à l'air en violet ou en rouge. Dans tous ces cas, la réaction paraît consister dans le déplacement de l'oxygène; mais on verra que l'évidence est tout-à-fait contre cette supposition, et qu'en réalité le changement résulte d'une addition d'hydrogène à la substance.

Je propose d'indiquer ces corps blancs par le mot initial *leuco*, et il n'y a pas de doute qu'il n'en existe un pour chaque matière colorante; mais je n'ai obtenu des résultats exacts qu'avec deux d'entre eux, la leucolitmine, venant de l'azolitmine, et la leucorcéine venant de la bétaorcéine.

Une solution ammoniacale d'orcéine, rendue légèrement acide par l'acide muriatique, si l'on y plonge un morceau de zinc, la liqueur se décolore parfaitement, mais reprend

Digitized by Google

bientôt sa couleur rouge au contact de l'air; si l'on y ajoute de l'ammoniaque, il se fait un abondant précipité blanc qui devient bientôt violet, et en dernier lieu pourpre, étant exposé à l'air. Aussitôt après sa formation, il fut jeté sur un filtre, et placé sous la cloche d'une machine pneumatique qu'on remplit d'acide carbonique après l'expulsion de l'air. Aussitôt que la liqueur eut filtré, on lava le filtre avec de l'eau chaude récemment bouillie, et l'on remplaça de nouveau l'air par l'acide carbonique.

On plaça alors une capsule d'huile de vitriol sous le récipient, et l'on maintint le vide jusqu'à la dessiccation du précipité. Jamais je ne pus réussir à le ramener complétement à l'état blanc : le plus souvent il rougissait en même temps; mais une fois que je l'obtins d'une teinte pâle violette uniforme, je l'analysai.

$0^{gr},451$ donna par calcination, en humectant ensuite d'acide nitrique, puis calcinant de nouveau, 0,157 d'oxyde de zinc;

0,382 donna 0,439 acide carbonique et 0,160 eau.

La formule résultante est $C_{18}H_{14}O_{10}N+3ZnO$.

On peut la prendre rationnellement, comme

$$C_{18}H_{10}NO_6+3ZnO+4HO,$$

ou

$$C_{18}H_{12}NO_8+3ZnO+2HO,$$

la décoloration étant due à une perte d'oxygène ou à un gain d'hydrogène.

Pour le comparer au béta-orcéinate de zinc, j'analysai ce dernier après l'avoir séché à 212° Fahr.

$0^{gr},982$ donna, par calcination et traitement avec l'acide nitrique, 0,331 d'oxyde de zinc;

0,651 donna 0,235 eau et 0,720 acide carbonique.

La formule résultante est $C_{18}H_{14}NO_{12}+3ZnO$.

Cette formule $C_{18}H_{10}NO_8+3ZnO+4Aq$ est complé-

Digitized by Google

tement analogue à celle du béta-orcéinate de cuivre

$$C_{18}H_{10}NO_8 + 3CuO + 4Aq.$$

L'orcéinate blanc de zinc diffère de la variété violette, en ce qu'il contient deux équivalents d'oxygène de moins; mais les analyses précédentes ne peuvent décider complétement si la substance anhydre est représentée par les formules $C_{18}H_{12}NO_8$, ou $C_{18}H_{10}NO_6$. Pour mieux m'éclairer, j'exposai le leucorcéinate de zinc, au bain d'huile, à un courant d'acide carbonique sec, à la température de 280° Fahr., jusqu'à ce que le tube contenant la substance eût cessé de perdre de poids. Dans cette expérience, $0^{gr},547$ de matière donna 0,030 d'eau, et le résidu 0,517 donna, par calcination, traitement à l'acide nitrique et seconde calcination, $0^{gr},193$ d'oxyde de zinc, correspondant à 35,39 pour 100.

Prenant la leucorcéine sèche comme $C_{18}H_{10}NO_8 + 2H$, on a

		Théorie.	Expérience.
1	leucorcéine....	199,9	59,00	59,13
2	eau.....	18,0	5,31	5,48
3	oxyde de zinc..	120,9	35,69	35,39
		338,8	100,00	100,00

La quantité d'oxygène séparable sous forme d'eau se compose de 2 équivalents, et par conséquent la formation de la leucorcéine est due à la fixation d'hydrogène dans le nouveau composé, et non pas à l'élimination d'oxygène dans le corps primitif.

Ajoutant une solution de protochlorure d'étain à la solution ammoniacale d'azolitmine, il se fait un beau précipité violet, que j'analysai après l'avoir lavé et séché à 212°.

$0^{gr},547$ donna, par calcination et traitement à l'acide nitrique, 0,231 de peroxyde d'étain;

$0^{gr},631$ donna 0,202 d'eau et 0,681 d'acide carbonique.

Digitized by Google

La formule qu'on peut en déduire est

$$C_{18}H_{12}NO_{12} + 2SnO.$$

Les nombres sont les suivants :

	Théorie.		Expérience.
C_{18}.....	109,8	30,03	29,86
H_{12}.....	12,0	3,28	3,55
N_1.....	14,1	3,85	33,37
O_{14}.....	112,0	30,63	
2Sn.....	117,8	32,21	33,22
	365,7	100,00	100,00

Il est probable que l'azolitmate d'étain est le mieux défini des deux, un excès d'ammoniaque ayant pu produire un sel plus basique. Ce sel, dissous dans l'eau, mêlé à un peu d'acide muriatique, et bouilli quelque temps, devient blanchâtre ou légèrement fauve, et l'étain se change en peroxyde. Une certaine quantité reste blanche et non combinée, et le reste s'unit à la leucazolitmine.

Ce sel, le mieux épuisé possible, venant à rougir graduellement exposé à l'air, formait une laque d'un rouge-écarlate, distincte de celle que produit le protoxyde du même métal. Je ne pus donc analyser le leucazolitmate d'étain.

Je laissai une quantité de leucazolitmate d'étain peroxydé dissous dans l'eau, exposé à l'air dans un vase plat jusqu'à ce qu'il devînt écarlate. Il fut séché à 212°, puis analysé.

$0^{gr},652$ donna 0,215 d'eau, et 0,658 acide carbonique;

$1^{gr},107$, par calcination et traitement à l'acide nitrique, donna 0,443 de peroxyde d'étain.

La formule résultante est $C_{18}H_{12}NO_{16}Sn_2$.

Ce sel, exposé au bain d'huile, à une température de 280°, perd 4,5 d'eau, ou 2 équivalents. Sa formule, quand il est sec, est donc

$$C_{18}H_{10}NO_{10} + 2SnO_2.$$

Digitized by Google

On peut aisément blanchir l'azolitmine par l'hydrogène par les mêmes moyens que pour la leucorcéine. Mais la couleur reparaît si vite, et au plus petit accès de l'air, qu'il faut considérer cette matière comme encore plus difficile à isoler à l'état blanc que l'orcéine. Je ne pus donc analyser le leucazolitmate de zinc.

Une autre raison pour regarder ces corps comme produits par l'addition de l'hydrogène, et non par l'élimination de l'oxygène, c'est que, s'il y avait tant de corps formés par l'absorption de l'oxygène, et provenant de la même source, en leur enlevant de l'oxygène, on reproduirait les corps des degrés inférieurs de la série, au lieu de former une nouvelle suite de corps complétement différents de couleur. Ils se produisent dans l'ordre suivant au contact de l'oxygène :

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_{10}NO_5 \\ C_{18}H_{10}NO_8 \\ C_{18}H_{10}NO_{10} \end{matrix}\right\} \text{ et } \begin{matrix} C_{36}H_{22}O_4 \\ C_{36}H_{22}O_8 \\ C_{36}H_{22}O_{12}. \end{matrix}$$

De même au contact de l'hydrogène on devrait les reproduire en sens inverse, ce qui n'a pas lieu. Il paraît au contraire que si $C_{18}H_{10}NO_8$ forme avec l'oxygène

$$C_{18}H_{10}NO_{10},$$

cette matière forme aussi avec l'hydrogène $C_{18}H_{10}NO_8H_2$, et peut-être de $C_{18}H_{10}NO_5$ vient

$$C_{18}H_{10}NO_5O_3 \text{ et } C_{18}H_{10}NO_5H_3,$$

et de $C_{18}H_{10}NO_{10}$ l'hydrogène forme $C_{18}H_{10}NO_{10}H$. Il est d'autant plus probable que la désoxydation n'est pas le progrès caractéristique, que ni l'acide sulfureux, ni un sulfite dissous n'agissent sur l'azolitmine libre ou en combinaison. L'acide sulfureux rougit le tournesol comme tous les acides, mais n'a aucun effet sur sa couleur.

Il n'y a pas de circonstances plus intéressantes à étudier que celles qui accompagnent l'action blanchissante

Digitized by Google

du chlore. Avant que l'étude de la chimie organique ait atteint le degré d'exactitude qu'elle possède maintenant, on croyait que le chlore décolorait en décomposant l'eau, et se combinant à l'hydrogène mis en liberté. L'oxygène dégagé était supposé agir à l'état naissant d'une manière particulière sur la substance colorante, et produire ainsi, en quelques minutes, l'effet qu'aurait occasionné l'air et l'humidité, mais avec plus de lenteur. Quand on étudie de plus près l'action du chlore sur les matières organiques, on trouve qu'une portion du chlore entrait dans le corps nouveau produit par son action, et il fut naturel de supposer que tel serait aussi le cas dans la décoloration. Cette idée paraît avoir été avancée pour la première fois par Robiquet, à l'article BLANCHIMENT, dans le *Dictionnaire technologique,* en 1823. Mais comme elle ne reposait sur aucune expérience, elle n'attira pas l'attention, et je ne sache pas que la vraie théorie du blanchîment ait été proposée par ce chimiste jusqu'à ce que ces recherches eussent été complétées.

En général la fixation du chlore est accompagnée par une perte en hydrogène, ordinairement équivalent à équivalent, et l'on sait que c'est sur ce principe qu'est fondée la loi de substitution proposée par M. Dumas, et qui a mené ce célèbre chimiste à sa théorie des types organiques, théorie qui préoccupe aujourd'hui les esprits. Maintenant il s'agit de savoir si l'hydrogène est remplacé dans le blanchîment; si, à cet égard, les matières colorantes ressemblent aux autres substances organiques; ou si, particulièrement lorsqu'elles renferment de l'azote, elles suivent d'autres lois. C'est dans le but de résoudre ce problème que furent faites les expériences suivantes.

Action du chlore sur la béta-orcéine.

Quand le chlore est mis en contact avec la béta-orcéine pure mêlée à l'eau, ou mieux encore à une solution ammo-

Digitized by Google

niacale, la couleur s'altère graduellement jusqu'à ce qu'on ait une substance d'un jaune-brun insoluble dans l'eau. J'ai donné à cette substance le nom de *chlororcéine*. Aussitôt que l'orcéine est décomposée, il faut s'arrêter, car un excès de chlore altérerait la composition du corps. La chlororcéine est soluble dans l'alcool et l'éther, dans l'eau ammoniacale qu'elle colore en jaune-brun, et d'où elle est précipitée par les acides, quoique ce ne soit pas sans altération. Cette liqueur ammoniacale est aussi précipitée par les sels métalliques, en formant des combinaisons qui probablement contiennent une espèce de chlororcéine.

On analysa la chlororcéine simplement préparée et séchée à 212°.

A. $0^{gr},700$ de matière donna, par calcination avec du carbonate de soude, et par précipitation avec le nitrate d'argent, $0^{gr},766$ de chlorure d'argent;

$0^{gr},576$ donna $0^{gr},227$ d'eau et $0^{gr},842$ acide carbonique;

B. $0^{gr},842$ donna $0^{gr},887$ chlorure d'argent;

0 ,543 donna 0 ,782 acide carbon. et $0^{gr},210$ d'eau.

Ainsi la composition en centièmes est

	A.	B.	
Carbone	40,35	39,82	100,00
Hydrogène	4,38	4,31	
Oxygène et nitrogène	28,27	29,87	
Chlore	27,00	26,00	

La formule $C_{18}H_{10}NO_8Cl_2$ donne

C_{18}	109,8	40,86
H_{10}	10,0	3,72
O_8	64,0	29,07
N	14,1	
2Cl	70,8	26,35
	268,7	100,00

Digitized by Google

Il y a donc 2 équivalents de chlore qui s'ajoutent à la béta-orcéine, et la proportion d'hydrogène prouve qu'il n'est pas remplacé. Ce qui le prouve encore, c'est que, dans l'action du chlore sur l'orcéine pure, il ne se produit qu'une trace d'acide chlorhydrique. Le rapport du carbone et du nitrogène n'est pas considéré comme changé par l'action du chlore : à la vérité je ne l'ai pas complétement prouvé ; je crus quelque temps qu'une portion d'azote était éliminée par le chlore à l'état de sel ammoniac ; mais quoique la petite quantité d'orcéine à ma disposition m'empêchât de pouvoir affirmer que le rapport restât celui de 18 à 1, cependant, dans un essai que je fis, ce rapport s'en rapprocha tellement, que je le crois assez déterminé pour pouvoir établir dessus une formule. Je considère donc la chlororcéine comme étant $C_{18}H_{10}NO_8Cl_2$, et je regarde les corps

Azolitmine..... $C_{18}H_{10}NO_8O_2$,
Leucorcéine..... $C_{18}H_{10}NO_8H_2$,
Chlororcéine..... $C_{18}H_{10}NO_8Cl_2$,

comme analogues et appartenant au même type organique.

Il est évident que la béta-orcéine elle-même peut être considérée comme une combinaison radicale dont l'azolitmine serait l'oxyde, et les deux autres l'hydrure et le chlorure.

Ce qui s'oppose à ces considérations, c'est que les corps que nous considérons comme des radicaux ne possèdent pas, comme l'orcéine, la propriété de se combiner aux oxydes métalliques. L'action des alcalis sur la chlororcéine s'y oppose également.

La chlororcéine étant dissoute dans la potasse ou l'ammoniaque, il se forme une certaine quantité de chlorure métallique, et l'addition d'un acide précipite une substance plus colorée que la chlororcéine, mais à cela près, qui lui est identique dans toutes ses propriétés. Dans sa composition elle en diffère beaucoup. La proportion du chlore

Digitized by Google

n'est pas toujours constante, la chlororcéine paraissant se dissoudre d'abord sans altération; mais une ébullition un peu prolongée la décompose en produits complexes : on obtient un chlorure alcalin et deux substances de solubilité différente. Aussi les analyses de ces précipités ne concordent-elles pas beaucoup. Je rapporterai ici l'analyse du plus soluble des deux.

$0^{gr},525$ séché à 212° donna $0^{gr},200$ d'eau et $0^{gr},788$ acide carbonique;
$1,225$ donna $0^{gr},653$ chlorure d'argent.

Ces résultats sont représentés par la formule

$$C_{18}H_{10}NO_{12}Cl.$$

Il n'est pas facile de voir comment ce composé dérive immédiatement de la chlororcéine. Si tout le chlore avait été déplacé par l'alcali et remplacé par l'oxygène, il est évident qu'il y aurait production d'azolitmine, ce qui n'est pas le cas. Je crois que, sous l'influence de l'alcali, une moitié du chlore est déplacée, et qu'il y a production d'une matière représentée par la formule $C_{18}H_{10}NO_9Cl$, qui étant ensuite décomposée par un excès d'alcali, peut se changer en deux autres $C_{18}H_{10}NO_6Cl$ et $C_{18}H_{10}NO_{12}Cl$, dont la dernière a été analysée. J'émets cette opinion sans y attacher beaucoup d'importance; car, bien qu'il ne soit pas vraisemblable que cette théorie s'écarte beaucoup de la réalité, il est cependant certain que cette réaction est loin d'avoir été étudiée.

Action du chlore sur l'azolitmine.

Il se produit une substance jaune particulière, insoluble à l'eau, soluble à l'alcool, à l'éther et dans les alcalis, d'où elle est précipitée sans altération par l'addition d'un acide. Elle est susceptible de s'unir par double décomposition aux

Digitized by Google

oxydes métalliques en formant des sels. On pourrait l'appeler chlorazolitmine.

Son analyse donne les résultats suivants :

A 0,217 donna 0,123 chlorure d'argent;
0,314 0,498 acide carbonique, et 0,133 d'eau.
B 0,859 séché à 212° Fahr. donna 0,511 chlorure d'argent;
0,535 donna 0,834 acide carbonique, et 0,221 d'eau.

Ce qui donne la composition en centièmes :

	A.	B.	
Carbone.....	43,95	43,13	100,00
Hydrogène.....	4,70	4,59	
Oxygène et nitrogène.....	37,39	37,60	
Chlore.....	13,96	14,68	

d'où l'on tire la formule $C_{18} H_{10} NO_{10} Cl$; et la réaction consiste dans l'addition d'un équivalent de chlore, sans élimination d'hydrogène.

La leucazolitmine, si l'on avait pu l'analyser pure, aurait eu sans doute une composition analogue à la chlorazolitmine, les corps $C_{18} H_{10} NO_{10} H$ et $C_{18} H_{10} NO_{10} Cl$ ayant entre eux le même rapport que

$$C_{18} H_{10} NO_8 H_2 \text{ et } C_{18} H_{10} NO_8 Cl_2.$$

Action du chlore sur l'érythrolitmine.

Quand l'érythrolitmine est en suspension dans l'eau et qu'on y fait passer un courant de chlore, elle se change en une substance jaunâtre, insoluble à l'eau, et semblable aux corps formés par l'action décolorante du chlore sur les substances colorées. On peut l'appeler chlorérythrolitmine. Elle fut analysée après une dessiccation à 212°.

A 0,412 donna 0,118 de chlorure d'argent,
0,433 donna 0,896 acide carbonique, et 0,318 d'eau.

Digitized by Google

B 0,732 d'un autre échantillon donna 0,197 de chlorure d'argent.

0,365 d'un autre échantillon donna 0,759 acide carbonique, et 0,270 d'eau.

	A.	B.	
Carbone.....	57,24	57,51	100,00
Hydrogène.....	8,15	8,22	
Oxygène	27,56	27,62	
Chlore.....	7,05	6,65	

d'où résulte la formule $C_{52} H_{44} O_{19} Cl$.

Ce résultat est très-singulier en ce que la combinaison de chlore contient moins d'oxygène que le corps d'où il provient, et que de plus 2 équivalents d'érythrolitmine sont enveloppés dans la décomposition qui en fixe un de chlore. On peut cependant l'expliquer par le fait qu'avec la chlorérythrolitmine, il se produit un autre corps soluble à l'eau, mais que je n'ai pu encore isoler de manière à en pouvoir faire l'analyse. C'est sur cette substance que se fixe, à ce que je crois, l'oxygène perdu par la chlorérythrolitmine, et l'on peut alors s'en former l'idée suivante:

3 équivalents d'érythrolitmine....	$C_{78} H_{66} O_{36}$
1 équivalent de chlore.....	Cl

peuvent produire

1 équivalent de chlorérythrolitmine..	$C_{52} H_{44} O_{19} Cl$
1 équivalent de substance soluble....	$C_{26} H_{22} O_{17}$.

Il est possible que cette substance soluble contienne en outre du chlore.

On peut considérer la chlorérythrolitmine elle-même comme une combinaison d'érythrolitmine non altérée avec la même substance chlorurée:

Corps chloruré.....	$C_{26} H_{22} O_7 Cl$
Erythrolitmine.....	$C_{26} H_{22} O_{12}$
Chlorérythrolitmine.....	$C_{52} H_{44} O_{19} Cl$

Digitized by Google

La véritable érythrolitmine paraîtrait donc être l'acide érythroléique, où un équivalent d'oxygène est remplacé par le chlore $C_{36} H_{22} O_8$, analogue à $C_{36} H_{22} O_7 Cl$.

La petite quantité de chlore contenue dans la chlorérythrolitmine ne permet que difficilement d'assurer, d'après les analyses, si l'hydrogène est ou non éliminé. Je ne me crois pas fondé à supposer qu'il y ait aucune perte d'hydrogène, surtout quand il n'y en a pas dans les autres circonstances analogues où les matières colorantes peuvent se trouver placées.

Il paraît donc que le chlore est soumis à certaines conditions différentes de celles qui déterminent ses réactions pour la majeure partie des corps organiques, et que le remplacement de l'hydrogène n'existe pas dans la classe de substances qui nous occupe. Au contraire, l'action du chlore justifierait l'idée que, si il peut se combiner directement avec les oxydes métalliques, ou, en les décomposant, produire un plus haut degré d'oxygénation et un chlorure métallique, de même il agit d'une manière analogue sur les matières colorantes. L'azolitmine se combine avec le chlore comme la chaux CaO et les corps CaO, Cl et AzlCl se correspondent. Ainsi, dans un peroxyde, le chlore peut remplacer une portion de l'oxygène, comme dans PbO_2 et PbOCl, BaO_2 et BaOCl. De même pour l'orcéine, la chlororcéine et l'azolitmine peuvent avoir une composition analogue. J'ai déjà indiqué une raison pour ne pas considérer ces séries de matières colorées comme appartenant aux mêmes radicaux organiques combinés avec différentes proportions d'oxygène, mais comme étant indépendantes les unes des autres, bien que formées par une oxydation graduelle et nullement susceptibles d'être ramenées à un type commun. Je ne voudrais pas cependant qu'on crût que j'insiste sur aucune considération théorique relative à la composition intime de ces corps. J'ai rencontré trop de difficultés, et vu trop souvent un système d'idées

Digitized by Google

que je croyais bien établi pour une série de corps renversé par des faits subséquents, pour ne pas être convaincu de la non-infaillibilité de mes opinions actuelles. Ayant affaire à des substances si nombreuses et si semblables, si variables de composition; engagé dans une route qu'il me fallait considérer comme n'ayant encore été explorée par personne, ce serait de ma part une présomption et une témérité inexcusables que de ne pas admettre la possibilité de voir mes résultats corrigés par des chimistes qui peuvent se vouer à cette étude. Ainsi je ne considère ces recherches que comme une préparation à des recherches plus exactes et plus détaillées, telles que le méritent la fertilité et l'importance du sujet, telles enfin que ne dédaigneront pas de les faire les chimistes les plus distingués.

RAPPORT

Sur plusieurs Mémoires concernant l'emploi du procédé de Marsh, dans les recherches de médecine légale (1);

(COMMISSAIRES, MM. THENARD, DUMAS, BOUSSINGAULT, REGNAULT RAPPORTEUR.)

L'Académie nous a chargés, MM. Thenard, Dumas, Boussingault et moi, de lui faire un rapport sur plusieurs Mémoires et communications qui lui ont été adressés, concernant l'emploi de l'appareil de Marsh dans les recherches de médecine légale. Ces écrits, rangés dans l'ordre de date où ils été déposés à l'Académie, sont les suivants :

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XII, page 1076 (séance du 14 juin 1841), n° 24.

Digitized by Google

1°. Note sur un nouveau mode d'emploi de l'appareil de Marsh dans les recherches médico-légales, par M. J.-L. Lassaigne (12 octobre 1840);

2°. Lettre de M. Signoret sur les erreurs que l'on peut commettre dans l'emploi de l'appareil de Marsh (2 novembre);

3°. Lettre de M. Coulier sur le même sujet (9 novembre);

4°. Lettre de MM. Kœppelin et Kampmann, de Colmar, sur une nouvelle disposition de l'appareil de Marsh;

5°. Deux notes de MM. Danger et Flandin, intitulées *Recherches médico-légales sur l'arsenic* (28 décembre et 11 janvier 1841). Ces deux Notes sont comprises dans un Mémoire plus étendu adressé par les mêmes auteurs, le 15 février, sous le titre de *Mémoire sur l'arsenic*.

Avant d'exposer les résultats consignés dans ces écrits et d'indiquer les expériences que nous avons faites pour les vérifier, il nous paraît indispensable d'établir le plus brièvement possible l'état de la question, au moment où les travaux dont il doit être parlé dans ce Rapport ont été adressés à l'Académie.

On sait par les expériences de MM. Stromeyer, Thenard, Soubeiran, etc., que l'hydrogène arséniqué se décompose à une température peu élevée; qu'il suffit de faire passer ce gaz par un tube chauffé au rouge sombre pour le décomposer en hydrogène pur qui se dégage, et en arsenic métallique, qui vient se condenser dans la partie antérieure plus froide du tube.

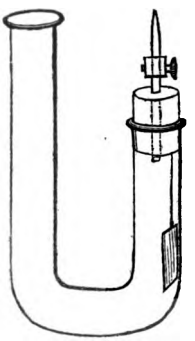
D'un autre côté, quand on enflamme le gaz hydrogène arséniqué, l'élément le plus combustible, l'hydrogène, brûle le premier; et si l'on place dans la flamme un corps froid, l'arsenic se dépose en grande partie à l'état métallique.

Toutes les fois que l'on dégage de l'hydrogène d'une liqueur qui renferme en dissolution de l'acide arsénieux

Digitized by Google

ou de l'acide arsénique, le gaz hydrogène est accompagné d'une certaine quantité d'hydrogène arséniqué, dont on peut constater la présence par une des réactions que nous venons d'indiquer.

M. Marsh a eu l'heureuse idée de se servir de ces propriétés pour mettre en évidence la présence de l'arsenic dans les cas d'empoisonnements. Il fait digérer avec de l'eau chaude les substances que l'on suppose renfermer de l'acide arsénieux; la liqueur, après filtration, est mélangée avec une quantité convenable d'acide sulfurique, puis versée dans un appareil particulier qui renferme une lame de zinc destinée à dégager du gaz hydrogène.



L'appareil se compose d'un tube de verre recourbé en siphon, de 2 à 2 $\frac{1}{2}$ centimètres de diamètre intérieur, ouvert à ses deux extrémités; un tube de métal muni d'un robinet et terminé par une ouverture circulaire très-étroite, est engagé au moyen d'un bouchon dans la petite branche du tube. Une lame de zinc est suspendue dans cette branche à quelques centimètres au-dessus de la courbure, enfin tout l'appareil est maintenu dans une position verticale au moyen d'un support.

L'appareil étant ainsi disposé, le robinet ouvert, on verse

Digitized by Google

la liqueur suspecte par la grande branche, après l'avoir convenablement acidulée avec de l'acide sulfurique; la liqueur s'élève jusqu'à une petite distance du bouchon, on ferme le robinet. Le zinc est attaqué, et il se dégage de l'hydrogène qui déprime la colonne liquide dans la petite branche; bientôt le zinc est mis à nu et le dégagement de gaz cesse. On essaie maintenant l'hydrogène qui s'est produit dans la réaction; pour cela on ouvre le robinet, on enflamme le jet de gaz, et l'on présente à la flamme une soucoupe de porcelaine ou un morceau de verre froid. Si l'hydrogène est mélangé d'hydrogène arséniqué, il se forme un dépôt métallique d'arsenic. En dirigeant la même flamme dans un tube ouvert aux deux bouts, il se dépose sur ses parois un enduit blanc d'acide arsénieux: si le tube est incliné de manière à être touché par la flamme, une portion de l'arsenic se dépose à l'état métallique à l'endroit du contact, l'autre partie se dépose plus loin à l'état d'acide arsénieux.

A mesure que le gaz hydrogène provenant de la première réaction s'écoule, la liqueur acide remonte et arrive de nouveau en contact avec le zinc; le dégagement recommence. On ferme maintenant le robinet jusqu'à ce que la courte branche soit de nouveau remplie de gaz, et ainsi de suite. L'expert peut répéter ces opérations autant de fois qu'il le veut, jusqu'à ce qu'il soit bien convaincu de la présence ou de l'absence de l'arsenic dans les matières soumises à l'essai.

Ce procédé réussit sans embarras quand les liqueurs suspectes sont bien limpides; mais il n'en est pas de même lorsque ces liqueurs sont visqueuses, qu'elles renferment des matières organiques en dissolution, comme cela arrive presque toujours dans les recherches médico-légales. Dans ce cas le dégagement d'hydrogène donne beaucoup de mousse, et il faut souvent attendre fort longtemps avant que cette mousse soit tombée et qu'elle permette d'enflammer le gaz. M. Marsh recommande, pour empêcher la for-

Digitized by Google

mation de la mousse, de verser une couche d'huile à la surface du liquide.

Le procédé de Marsh ramenait à une simplicité inattendue la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement, recherche qui, par les anciens procédés, était souvent fort longue et très-délicate; aussi fut-il bientôt mis à l'épreuve par un grand nombre de chimistes.

En étudiant ce procédé de plus près, on ne tarda pas à s'apercevoir qu'il pouvait donner lieu à des méprises graves, si l'on se contentait d'un examen superficiel des taches.

Ainsi, M. Liebig fit remarquer que l'appareil de Marsh pouvait donner des taches miroitantes, ressemblant beaucoup à celles de l'arsenic, quand la liqueur soumise à l'essai renferme en dissolution une quantité un peu notable de certains métaux, du fer par exemple à l'état de chlorure. Cela tient à ce que le gaz entraîne avec lui mécaniquement des gouttelettes excessivement petites de la dissolution; les sels métalliques que ces gouttelettes renferment sont plus ou moins complétement réduits dans la flamme du gaz hydrogène, et se déposent sous forme de taches sur la porcelaine.

M. Liebig recommanda de faire passer le gaz à travers un tube de verre peu fusible, de quelques millimètres de diamètre, chauffé au moyen d'une lampe à alcool; l'arsenic vient alors former un anneau miroitant à une petite distance en avant de la partie chauffée, tandis que les métaux entraînés mécaniquement avec la dissolution se réduisent par l'hydrogène dans la partie chauffée et s'y arrêtent. Cette même modification au procédé de Marsh fut proposée vers la même époque par M. Berzélius; elle a des avantages sur le procédé primitif.

L'appareil proposé par Marsh ne fut pas généralement adopté. La disposition était un peu compliquée; elle avait l'inconvénient très-grave de ne permettre d'opérer que sur de très-petits volumes de liquide à la fois, et de ne donner qu'une flamme de quelques instants. On préféra se servir

Digitized by Google

des flacons ordinaires des laboratoires pour soumettre les liqueurs suspectes au dégagement du gaz hydrogène. Ce dégagement devenait continu, au lieu d'être intermittent comme dans l'appareil primitif de Marsh. Il y avait bien là un inconvénient, celui de perdre au commencement de l'expérience une petite quantité de gaz, que l'on ne pouvait pas enflammer tout de suite, parce qu'il fallait attendre que l'air fût entièrement expulsé; mais cet inconvénient peut être facilement évité, en commençant d'abord par chasser complétement l'air du flacon au moyen de l'hydrogène pur obtenu par la réaction de l'acide sulfurique seul sur le zinc, et introduisant ensuite la liqueur à essayer à l'aide d'un tube de sûreté adapté au flacon.

Lorsque la liqueur de laquelle on dégage de l'hydrogène renferme un composé soluble d'antimoine au lieu d'un composé arsénical, par exemple de l'émétique, le gaz qui se dégage renferme de l'hydrogène antimonié, et si, après l'avoir enflammé, on approche une capsule de porcelaine, celle-ci se recouvre de taches miroitantes d'antimoine métallique. Ces taches se distinguent facilement des taches d'arsenic quand elles sont épaisses; mais quand au contraire elles sont légères, il peut y avoir doute, et c'est une objection que l'on fit dès l'origine au procédé de Marsh : objection grave, puisque l'expert pouvait être conduit à attribuer à la présence de l'arsenic, des taches qui étaient produites par une substance qui avait été prise comme médicament.

Le caractère seul des taches obtenues par le procédé de M. Marsh ne suffit donc pas pour conclure à la présence de l'arsenic.

M. Orfila a appliqué le procédé de Marsh dans un grand nombre de recherches importantes sous le point de vue physiologique et toxicologique, et qu'il a exposées dans plusieurs Mémoires lus à l'Académie de Médecine.

M. Orfila s'est proposé de rechercher si, dans les cas

Digitized by Google

d'empoisonnement par l'acide arsénieux, le poison passait dans l'organisation animale, s'il était absorbé, et par suite s'il était possible de le retrouver après la mort dans les différentes parties du corps. Cette question est de la plus haute importance, non-seulement pour la physiologie, mais encore pour la médecine légale. En effet, s'il arrive le plus souvent que l'expert découvre facilement l'arsenic dans les aliments qui ont produit l'empoisonnement, ou dans les matières vomies, ou enfin dans celles qui sont restées dans le canal intestinal, il se présente cependant des cas où ces matières manquent entièrement, et où l'on ne peut chercher que le poison qui est passé dans l'économie animale. Cette circonstance se présentera surtout quand le cadavre aura déjà été inhumé, et qu'il aura séjourné pendant un certain temps dans la terre.

Par un grand nombre d'expériences faites, d'un côté sur plusieurs individus qui avaient péri victimes d'empoisonnement par l'arsenic, et de l'autre sur des chiens empoisonnés par l'acide arsénieux introduit dans le canal digestif ou appliqué sur le tissu cellulaire sous-cutané, M. Orfila fit voir que l'acide arsénieux pouvait être retrouvé, après la mort, dans le sang, dans les viscères et dans l'urine.

Pour enlever l'arsenic qui a été ainsi absorbé, il faut faire bouillir pendant plusieurs heures les organes avec de l'eau, et encore n'y parvient-on pas d'une manière complète. La liqueur résultant de cette ébullition renferme une grande quantité de matière organique en dissolution et donne une telle quantité de mousse dans l'appareil de Marsh, qu'il est impossible d'appliquer le procédé direct; il faut de toute nécessité détruire la matière organique en dissolution, mais de manière à ne pas donner lieu à une perte d'acide arsénieux.

M. Orfila a proposé deux méthodes pour arriver à ce but. La première consiste à évaporer la liqueur, à la mélanger

Digitized by Google

avec du nitrate de potasse et à projeter le résidu de l'évaporation par petites portions dans un creuset de Hesse. On s'assure, par un essai préalable, que la proportion de nitre ajoutée est suffisante pour brûler complétement la matière organique. S'il n'en était pas ainsi, si dans l'essai le résidu restait charbonné après la combustion, il faudrait augmenter la proportion de nitre. On retire ensuite les matières brûlées du creuset, on les place dans une capsule de porcelaine et on les décompose par l'acide sulfurique, jusqu'à ce que cet acide soit en excès. On évapore presque à sec pour chasser l'acide nitrique, puis on reprend par l'eau, et l'on emploie la liqueur acide dans l'appareil de Marsh. Il est indispensable que les acides nitrique et nitreux aient été entièrement chassés par l'acide sulfurique : la présence de ces acides empêcherait le dégagement d'hydrogène et pourrait même donner lieu à des explosions.

Le second procédé indiqué par M. Orfila est plus simple, plus expéditif : il consiste à traiter les décoctions aqueuses des viscères par l'acide nitrique pur, à évaporer à sec pour charbonner les matières animales, à traiter le charbon obtenu par l'eau bouillante, et à essayer la liqueur dans l'appareil de Marsh. On peut même, et c'est à ce dernier procédé que M. Orfila a donné la préférence, carboniser directement les organes par l'acide nitrique. Pour cela on commence par dessécher les viscères, coupés préalablement en petits morceaux, et on les projette par faibles portions dans l'acide nitrique chauffé dans une capsule de porcelaine. Il se dégage bientôt des vapeurs nitreuses abondantes, et les divers fragments ne tardent pas à se dissoudre. Quand toute la matière a été placée dans la capsule, on continue l'évaporation jusqu'à ce que la substance épaissie dégage tout d'un coup une fumée épaisse. Il faut alors se hâter de retirer la capsule du feu ; la carbonisation s'achève d'elle-même. Si la capsule restait plus longtemps sur le feu,

Digitized by Google

il se produirait le plus souvent une déflagration très-vive qui pourrait donner lieu à une perte notable d'arsenic. Le charbon obtenu est pulvérisé dans un mortier de verre; on le fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, puis on emploie la liqueur dans l'appareil de Marsh. Quand la carbonisation a été bien faite, les liqueurs sont limpides et ne donnent pas de mousse; mais si la carbonisation est incomplète, si le charbon résultant est gras, on obtient une liqueur qui renferme plus ou moins de matière organique, et qui donne alors de la mousse dans l'appareil de Marsh.

Les proportions d'acide nitrique que l'on doit employer sont variables, suivant la nature de l'organe que l'on cherche à détruire. Ce sont les matières grasses qui en exigent la plus grande quantité. (Orfila, *Mémoires sur l'empoisonnement*, page 84.)

La carbonisation par l'acide nitrique a l'inconvénient d'exiger l'emploi d'une grande quantité d'acide; elle en présente un autre beaucoup plus grave, c'est qu'il est souvent impossible, même en apportant les plus grands soins dans la surveillance de l'opération, d'éviter à la fin de l'évaporation une déflagration très-vive, qui peut volatiliser la plus grande partie de l'arsenic.

M. Orfila a fait également un grand nombre d'expériences sur les diverses taches que l'on obtient quelquefois avec l'appareil de Marsh, en opérant sur des liqueurs qui ne renferment pas d'arsenic, et il a donné des caractères physiques et chimiques pour les distinguer des taches arsénicales.

Les taches d'arsenic se distinguent facilement des taches d'antimoine, aux caractères suivants :

Les taches arsenicales sont d'un brun-fauve, miroitantes et très-brillantes. Quand l'arsenic est abondant, elles sont noirâtres. Lorsque les taches sont altérées par la présence d'une matière organique plus ou moins décomposée, ou

Digitized by Google

par des matières sulfurées, elles prennent une teinte jaune. Les taches arsenicales pures n'attirent pas l'humidité de l'air et ne rougissent pas le tournesol. La tache arsenicale soumise à la flamme du gaz hydrogène pur se volatilise en quelques instants.

La tache d'antimoine a toujours une nuance bleuâtre bien prononcée; cette nuance peut, à la vérité, être altérée par la présence de matières étrangères. La tache ne se volatilise pas à la flamme du gaz hydrogène pur; elle s'étend au contraire dans les premiers moments; elle ne disparaît que si l'on prolonge pendant plusieurs minutes l'action de la chaleur, surtout dans la partie oxydante de la flamme; la tache blanchit alors en donnant de l'oxyde d'antimoine, qui peut quelquefois finir par disparaître entièrement.

Les taches d'arsenic et d'antimoine se dissolvent facilement à froid dans quelques gouttes d'acide nitrique concentré; si les taches renferment de petites parties charbonneuses provenant de matières organiques entraînées par le gaz, il reste quelques parcelles noires qui ne disparaissent qu'en chauffant l'acide et en évaporant à sec.

L'acide nitrique ayant été chassé par une évaporation ménagée, l'arsenic laisse un résidu blanc soluble dans l'eau, l'antimoine un résidu jaunâtre insoluble. Une goutte de nitrate d'argent en dissolution bien neutre, versée sur les résidus, donne du rouge-brique avec l'arsenic et ne change pas le résidu d'antimoine.

Enfin, il convient d'ajouter à ces caractères le suivant: les résidus du traitement des taches par l'acide nitrique étant chauffés avec un peu de flux noir, dans un petit tube fermé à un bout et effilé à l'autre, donnent, le résidu d'arsenic un anneau métallique volatil, qui vient se former dans la partie effilée du tube, tandis que le résidu d'antimoine n'en donne pas.

Digitized by Google

M. Orfila a constaté, dans le cours de ses expériences, qu'en opérant avec une flamme un peu forte sur des liquides organiques, il se produisait quelquefois sur la capsule des taches brunes, plus ou moins foncées, assez larges, en aucune façon arsenicales et auxquelles il a donné le nom de *taches de crasse*. Ces taches, d'après ce chimiste, se distinguent facilement des taches arsenicales : elles sont ternes, et nullement miroitantes ; elles ne se volatilisent que difficilement, même dans la flamme oxydante de l'hydrogène pur ; l'acide nitrique ne les dissout pas instantanément. M. Orfila conclut de là qu'elles ne sauraient être confondues avec les taches arsenicales.

M. Orfila a signalé une autre espèce de taches, qu'il considère comme bien autrement importantes, parce qu'elles se produisent souvent et qu'elles pourraient être quelquefois confondues avec les taches arsenicales. On les voit surtout apparaître quand on introduit, dans l'appareil de Marsh, des liqueurs provenant de muscles carbonisés par l'acide nitrique concentré. Ces taches présentent plusieurs aspects. 1er *Cas*. Elles sont blanches, opaques, immédiatement volatiles quand on les chauffe à la flamme du gaz hydrogène, et s'effacent presque entièrement au bout de quelques heures, à la température ordinaire de l'atmosphère. 2e *Cas*. Elles sont jaunes, ou même d'un brun clair, brillantes avec un reflet bleuâtre ou couleur de rouille, et pourraient alors être prises pour des taches arsenicales ; mais en les traitant par l'acide nitrique, on voit qu'elles ne disparaissent qu'en chauffant, et si l'on verse sur le résidu une dissolution de nitrate d'argent, il ne se forme pas de précipité rouge-brique.

M. Orfila observe à cette occasion qu'on ne saurait être trop circonspect lorsqu'on aura à se décider sur la nature des taches obtenues : l'expert ne devra jamais dire qu'elles sont arsenicales, s'il ne leur a pas reconnu les caractères

Digitized by Google

de la volatilité et du précipité rouge-brique avec le nitrate d'argent.

Les procédés donnés par M. Orfila semblaient satisfaire aux recherches de la médecine légale et leur donner les caractères de précision désirables; mais un résultat tout-à-fait inattendu vint compliquer singulièrement la question.

MM. Couerbe et Orfila annoncèrent qu'ayant appliqué leurs procédés à la recherche de l'arsenic dans les cadavres d'individus qui n'avaient pas été sous l'influence de préparations arsénicales, ils étaient parvenus à démontrer la présence de l'arsenic dans le corps de l'homme à l'état normal. Les os en renfermaient surtout une quantité sensible. Les viscères n'en avaient pas donné; mais la chair musculaire, d'après M. Orfila, pouvait bien en renfermer une quantité extrêmement petite que les expériences n'avaient pu mettre en évidence d'une manière certaine.

Les mêmes expériences démontrèrent la présence de l'arsenic dans les os du chien, du mouton, du bœuf, ainsi que dans le bouillon de bœuf. Enfin M. Orfila annonça l'existence de l'arsenic dans les terrains des cimetières.

Ces résultats compliquaient gravement les recherches médico-légales. Il était du devoir de vos Commissaires de les soumettre à une vérification rigoureuse.

Après ces préliminaires, qui nous ont paru nécessaires, nous allons passer à l'examen des écrits qui sont soumis au jugement de l'Académie.

1°. Note de M. Lassaigne sur un nouveau mode d'emploi de l'appareil de Marsh dans les recherches médico-légales.

M. Lassaigne propose, au lieu d'enflammer le gaz qui se dégage de l'appareil de Marsh et de condenser l'arsenic sur une soucoupe de porcelaine, de faire passer le gaz à travers une dissolution de nitrate d'argent: on sait que, dans ce cas, l'hydrogène arséniqué réagit sur le nitrate d'argent,

Digitized by Google

il se précipite de l'argent métallique, et la liqueur renferme de l'acide arsénieux en dissolution. On peut continuer le dégagement d'hydrogène aussi longtemps que l'on veut, jusqu'à ce que l'on soit bien convaincu que la liqueur ne peut plus renfermer de composé arsenical. On achève maintenant de détruire ce qui restait de nitrate d'argent dans la dissolution, en précipitant l'argent par l'acide chlorhydrique, et l'on a une liqueur qui, évaporée, donne l'acide arsénieux, que l'on peut reconnaître par toutes les épreuves ordinaires.

Vos Commissaires ont soumis à l'essai le procédé de M. Lassaigne, et ils ont reconnu qu'il retenait complétement l'arsenic. Mais il faudrait bien se garder de conclure à la présence de l'arsenic dans les liqueurs suspectes par le fait seul que la dissolution de nitrate d'argent se trouble pendant qu'elle est traversée par le courant de gaz; il peut se former un précipité par plusieurs causes. Ainsi il se formera un précipité noir de sulfure d'argent, et non d'argent métallique, quand le gaz hydrogène sera mélangé de gaz sulfhydrique, ce qui aura lieu toutes les fois que le zinc renfermera un peu de sulfure. Dans certains cas il y aura dépôt d'argent métallique par des gaz carbonés, et même par l'hydrogène pur, si l'appareil est exposé pendant l'opération à la lumière. On ne devra donc conclure à la présence de l'arsenic que si l'on parvient à isoler ce corps de la liqueur, après le traitement indiqué par M. Lassaigne, et que nous venons de décrire.

2°. Lettre de M. Signoret.

M. Signoret annonce à l'Académie qu'ayant fait quelques expériences pour déterminer le degré de sensibilité du procédé de Marsh, il a trouvé que un deux-cent-millionième d'acide arsénieux donnait encore des taches sensibles. Étonné de ce résultat, il fit quelques expériences sur le zinc et l'acide sulfurique seuls, et il reconnut qu'en opérant avec

Digitized by Google

beaucoup de soin, on obtenait des taches tout-à-fait semblables. M. Signoret a essayé des produits provenant de différentes fabriques qui lui ont tous donné les mêmes résultats. Il conclut qu'il est à peu près impossible d'obtenir dans le commerce des réactifs purs, et que les médecins légistes doivent faire la plus grande attention à ce fait.

Nous montrerons par les expériences que nous avons faites nous-mêmes, qu'il est facile de se procurer dans le commerce du zinc et de l'acide sulfurique qui ne donnent pas d'arsenic dans l'appareil de Marsh, et qu'il est très-probable que les taches signalées par M. Signoret sont dues à des gouttelettes de la dissolution de zinc entraînées mécaniquement.

3°. Lettre de M. Coulier.

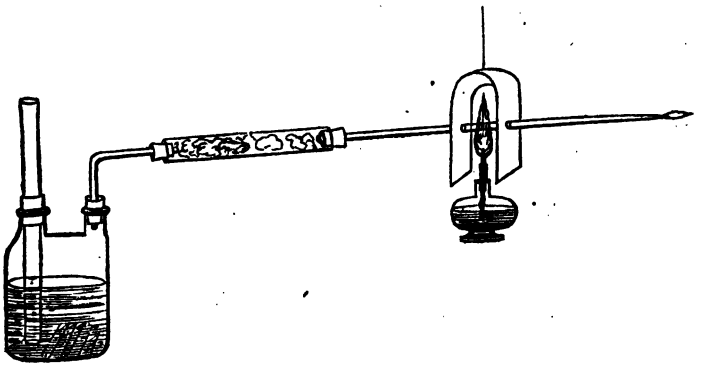
M. Coulier annonce dans sa Lettre que l'on doit faire attention dans le procédé de Marsh à certains verres ou cristaux, qui produisent des taches par eux-mêmes quand on les soumet à la flamme du gaz hydrogène, ces taches pouvant être confondues avec les taches arsenicales.

Tout le monde sait que les verres plombeux noircissent dans la partie réduisante de la flamme, par la réduction d'une partie de l'oxyde de plomb; mais les taches qui se produisent ne peuvent pas se confondre avec les taches arsenicales : elles n'ont pas le même aspect, et l'examen chimique le plus superficiel suffit pour les distinguer. Néanmoins l'expert fera bien de se servir de soucoupes ou d'assiettes de porcelaine qui n'aient pas de vernis plombeux. Les véritables porcelaines, celles que l'on nomme les porcelaines dures, sont seules dans ce cas.

4°. Note de MM. Kœppelin et Kampmann, de Colmar.

MM. Kœppelin et Kampmann proposent dans leur Note une disposition de l'appareil de Marsh qui doit avoir des avantages sur l'appareil le plus généralement employé. Cette disposition est la suivante :

Digitized by Google



Dans l'une des deux tubulures du flacon destiné à recevoir la matière à essayer, on engage un tube droit large de 1 centimètre au moins, et on le fait plonger au fond du flacon. On place dans celui-ci du zinc, puis on y verse assez d'eau pour couvrir l'ouverture inférieure du tube. Dans la seconde tubulure on engage un tube recourbé à angle droit qui communique avec un tube plus large contenant des fragments de chlorure de calcium. De ce tube à dessiccation part de la même manière un autre tube à paroi épaisse, formé d'un verre peu fusible, long de 2 décimètres, et dont le diamètre intérieur ne doit pas dépasser 5 millimèt. Ce tube est effilé à son extrémité.

Une feuille de cuivre large de 5 à 6 centimètres et longue de 2 décimètres environ, est repliée sous forme d'étrier et de manière à présenter deux lames parallèles écartées l'une de l'autre d'à peu près 5 centimètres. Vers leur extrémité inférieure, ces lames sont percées de deux trous par lesquels on fait passer le dernier tube. Cette feuille de métal est destinée à soutenir le tube et à le protéger contre la courbure qu'il ne manquerait pas de prendre dans la partie qui doit être exposée à la chaleur; à concentrer par sa forme la chaleur, insuffisante sans cela, d'une lampe à alcool que l'on place au-dessous d'elle et entre ses deux branches; enfin à

Digitized by Google

servir d'écran aux parties voisines de celle que l'on veut chauffer, et à y faciliter le dépôt d'arsenic.

L'appareil ainsi monté, on verse dans le flacon une petite quantité de l'acide que l'on veut employer. Quand le dégagement d'hydrogène a chassé tout l'air de l'appareil, on place une lampe à alcool sous la partie du tube qui traverse l'étrier de cuivre, et l'on allume le jet de gaz à l'extrémité du tube. Malgré la pureté déjà reconnue des réactifs que l'on emploie, il faut s'assurer qu'il ne se forme de dépôt ni dans le tube, ni contre une surface de porcelaine présentée à la flamme.

Alors seulement on verse dans le flacon une plus grande quantité d'acide et la liqueur soumise à l'épreuve, en ayant soin de les ajouter en quantités telles, qu'il ne se produise pas trop de mousse par la réaction. La largeur du tube droit ne permettant pas la rentrée de l'air, on peut ainsi diriger l'action à volonté et sans jamais suspendre l'échauffement du tube ni l'inflammation du jet de gaz.

Si l'hydrogène dégagé et qui arrive sec dans le tube chauffé, contient la moindre trace d'hydrogène arséniqué, il se formera, au-delà du point où la chaleur est appliquée, des taches arsenicales annulaires. Mais toujours, quelque précaution que l'on prenne, une partie du gaz arsenical échappera à cette décomposition. C'est pourquoi l'on a donné au tube une forme effilée qui permet d'enflammer le gaz qui se dégage et de recueillir les dernières traces d'arsenic qui ont échappé à la première réaction.

La manière d'opérer de MM. Kœppelin et Kampmann revient en somme au procédé recommandé par M. Liebig et Berzélius ; mais MM. Kœppelin et Kampmann prescrivent, en outre, de dessécher le gaz et de le brûler à l'extrémité du tube afin de retenir les dernières parties d'arsenic.

La dessiccation préalable du gaz ne nous paraît pas nécessaire. On peut retenir la plus grande partie de l'eau en-

Digitized by Google

traînée et la faire retomber dans le flacon, en terminant sous forme de biseau l'extrémité du tube de dégagement qui est engagée dans le bouchon et soufflant une boule en un point quelconque de sa hauteur. Si la dessiccation était utile, il vaudrait mieux l'opérer au moyen d'un tube rempli de verre mouillé d'acide sulfurique concentré, que par le chlorure de calcium, parce qu'en principe il faut diminuer autant que possible le nombre des réactifs employés dans l'expertise médico-légale.

5°. Le dernier travail dont nous ayons à rendre compte est plus étendu que les précédents : c'est celui de MM. Danger et Flandin.

MM. Danger et Flandin, ayant mis à l'essai les différents procédés de carbonisation qui avaient été recommandés, reconnurent que ces procédés donnaient des résultats très-dissemblables, quant aux taches plus ou moins prononcées et plus ou moins nombreuses que les liqueurs donnaient ensuite quand on les soumettait à l'appareil de Marsh; ils cherchèrent à modifier ces procédés de manière à obtenir la plus grande quantité de taches possible et ils parvinrent après un certain nombre de tâtonnements, à un procédé tel, qu'avec 5 grammes de chair d'un animal à l'état normal ils pouvaient remplir de larges taches plusieurs soucoupes de porcelaine. Il suffisait pour cela de triturer les 5 grammes de chair fraîche avec 5 grammes de nitrate de potasse, d'y ajouter 5 grammes d'acide sulfurique et de chauffer le mélange jusqu'au rouge dans une cornue, en recueillant les produits qui passaient à la sublimation. En opérant sur de plus grandes quantités de chair et avec des mélanges semblables, MM. Danger et Flandin parvinrent à condenser dans le col de la cornue une quantité assez considérable d'une matière sublimée, dont une petite portion placée dans l'appareil de Marsh, donnait des taches brunes très-fortes. Cette matière fut trouvée composée de sulfite et de phosphite d'ammoniaque, mélangés avec une petite quan-

Digitized by Google

tité de matière organique. Un mélange artificiel de sulfite et de phosphite d'ammoniaque, introduit dans un appareil de Marsh, avec quelques gouttes d'essence de térébenthine, a donné des taches en tout semblables.

MM. Danger et Flandin annoncent que ces taches présentent non-seulement par leur aspect une ressemblance frappante avec les taches arsenicales, mais que la ressemblance se soutient même dans les propriétés chimiques. Ainsi, d'après MM. Danger et Flandin, « indépendamment de la modification apportée dans la couleur de la flamme, indépendamment de l'odeur d'ail que cette flamme exhale, les plaques déposées sur une assiette en porcelaine sont volatiles à l'extrémité du jet, solubles dans l'acide nitrique, et leur dissolution est précipitable en jaune par l'hydrogène sulfuré, en rouge-brique par le nitrate d'argent. »

Les expériences de MM. Danger et Flandin montrent seulement, que quand la carbonisation des matières organiques se fait d'une manière incomplète, on peut obtenir, en plaçant ensuite les liqueurs dans l'appareil de Marsh, des taches arsenicales. Vos Commissaires s'en sont assurés. Mais si les apparences physiques se ressemblent, il n'en est pas de même des caractères chimiques. Au moyen de ces derniers caractères, rien n'est plus facile que de distinguer ces taches des taches arsenicales; en effet, ces dernières se dissolvent instantanément et à froid dans quelques gouttes d'acide nitrique; la liqueur évaporée pour chasser l'acide nitrique en excès, puis traitée par le nitrate d'argent bien neutre, donne un dépôt rouge-brique d'arséniate d'argent. Les taches non arsenicales ne se dissolvent que plus difficilement dans l'acide nitrique; il reste toujours quelques parcelles de matière charbonneuse brune qui ne disparaissent qu'en chauffant l'acide. Lorsque tout a été dissous, la liqueur, évaporée de nouveau à sec et traitée par le nitrate d'argent, donne un dépôt jaune de phosphate d'argent. Ainsi rien n'est plus facile que de distinguer ces taches des taches ar-

Digitized by Google

senicales pures. Il est vrai que ces caractères deviennent moins tranchés, lorsque les taches arsenicales sont elles-mêmes mélangées de matières étrangères, comme cela arrive quand les carbonisations des chairs empoisonnées ont été imparfaites; mais un chimiste un peu exercé ne s'y trompera jamais.

Il est évident d'ailleurs que si la destruction des matières organiques par l'acide nitrique a été complète, il ne peut plus exister dans les résidus ni acide sulfureux, ni acide phosphoreux; ces acides se sont nécessairement suroxydés et changés en acides sulfurique et phosphorique. Ainsi, quand les carbonisations ont été bien complètes, il n'y a jamais de danger de rencontrer ces taches anomales, et cela résulte des expériences mêmes de MM. Danger et Flandin.

Aussi vos Commissaires, tout en reconnaissant que les faits rapportés par MM. Danger et Flandin doivent être pris en considération sérieuse dans les recherches médico-légales, croient de leur devoir de repousser l'explication que ces messieurs en ont donnée, et d'insister sur ce point, que ces taches ne sauraient être confondues avec les taches vraiment arsenicales, toutes les fois qu'elles seront soumises à l'action des réactifs, qui peuvent seuls permettre de prononcer sur l'existence réelle de l'arsenic.

Une fois convaincus de la nécessité de produire une carbonisation bien absolue des organes, MM. Danger et Flandin ont cherché un procédé de carbonisation qui ne présentât pas les inconvénients de ceux qui avaient été proposés jusque ici, et ils ont indiqué une méthode qui, d'après les expériences mêmes de vos Commissaires, doit être préférée à la carbonisation par l'acide nitrique. Cette méthode est la suivante :

La matière organique étant placée dans une capsule de porcelaine, on ajoute environ $\frac{1}{6}$ de son poids d'acide sulfurique, puis on chauffe successivement jusqu'à ce qu'il apparaisse des vapeurs d'acide sulfurique. La matière entre

Digitized by Google

d'abord en dissolution, puis elle se charbonne pendant la concentration de la liqueur ; on évapore en remuant continuellement avec une baguette de verre. La carbonisation se fait sans aucun boursouflement; on continue l'action de la chaleur jusqu'à ce que le charbon paraisse friable et presque sec. On laisse maintenant refroidir la capsule, puis on ajoute avec une pipette une petite quantité d'acide nitrique concentré ou d'eau régale avec excès d'acide nitrique, qui produit la suroxydation et fait passer l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique, état dans lequel il est beaucoup plus soluble; on évapore de nouveau à sec, puis on reprend par l'eau bouillante. La liqueur parfaitement limpide, et quelquefois tout-à-fait incolore, est traitée par l'appareil de Marsh, dans lequel elle ne donne jamais de mousse.

Ce procédé est beaucoup préférable à la carbonisation par l'acide nitrique ; on est plus maître de l'opération, on emploie des quantités beaucoup moins grandes de réactif (considération très-importante), et il n'y a jamais de déflagration. Vos Commissaires se sont assurés dans un grand nombre d'expériences, qu'en opérant par ce procédé sur 2 ou 300 grammes de chair musculaire à laquelle on ajoutait seulement un milligramme d'acide arsénieux, on obtenait des taches d'arsenic sur lesquelles on pouvait constater tous les caractères chimiques de cette substance.

MM. Danger et Flandin, toujours préoccupés de l'inconvénient que présenteraient les matières organiques qui pourraient n'avoir pas été complétement détruites, même lorsque les liqueurs sont limpides et ne donnent pas de mousse dans l'appareil de Marsh, ont imaginé un appareil particulier dans lequel le gaz hydrogène est complétement brûlé, ainsi que l'arsenic et les matières entraînées. Cet appareil consiste :

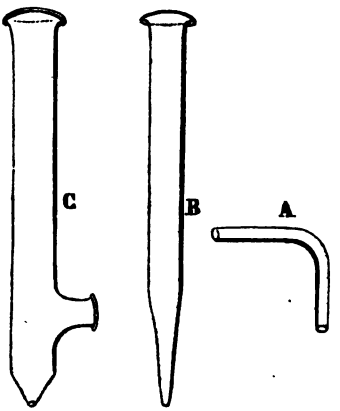
1°. En un *condensateur* cylindrique C portant vers son

Digitized by Google

extrémité inférieure une tubulure, et se terminant par un cône dont la pointe reste ouverte;

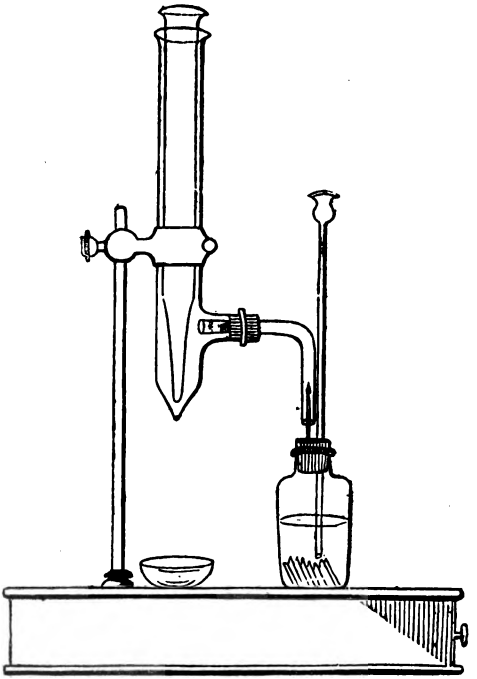
2°. En un *tube à combustion* A recourbé à son milieu en angle droit, et pouvant s'adapter à la tubulure du condensateur à l'aide d'un bouchon;

3°. Et un *réfrigérant* B dont la partie inférieure s'engage dans la partie conique du condensateur et en ferme l'ouverture. Le tout est soutenu par un support.



Pour faire usage de l'appareil, on remplit le réfrigérant d'eau distillée et on l'introduit dans le *condensateur;* on fixe le tube à combustion et l'on engage dans son intérieur, à un tiers de l'extrémité, le jet de flamme, alors qu'il ne se dégage encore que de l'hydrogène pur. Le vase dans lequel se produit l'action chimique, est un flacon de verre à large ouverture dont le bouchon est percé de deux trous : l'un de ces trous laisse passer un tube effilé au bout duquel on brûle l'hydrogène; l'autre trou est traversé par un tube plus large qui sert à introduire les liqueurs suspectes. On verse maintenant le liquide et l'on règle l'opération de manière à avoir une flamme de 5 à 6 millimètres de longueur.

Digitized by Google



La plus grande partie de l'arsenic se dépose à l'état d'acide arsénieux dans le tube à combustion, et forme un léger nuage sur les parois du tube, quand l'arsenic est en très-petite quantité dans les liqueurs essayées; une petite partie est entraînée et vient se condenser avec la vapeur d'eau sur les parois du réfrigérant. L'ouverture pratiquée à l'extrémité inférieure du condensateur permet de laisser écouler cette petite quantité de liquide et de la recueillir dans une capsule.

Quand l'opération est achevée, on enlève le tube à combustion, on fait bouillir dans ce tube quelques gouttes d'acide nitrique ou d'eau régale que l'on verse dans la petite capsule qui a servi à recueillir l'eau condensée, et l'on évapore à sec; le résidu desséché est mélangé avec une petite

Digitized by Google

quantité de flux noir, quelques centigrammes au plus, puis introduit dans un petit tube effilé par l'ouverture. On étire maintenant cette ouverture à la lampe, on casse l'extrémité effilée, puis, après avoir fait tomber le mélange vers le fond de la partie renflée, on chauffe cette partie; l'arsenic réduit vient se condenser dans le tube effilé et y présente alors tous les caractères physiques de l'arsenic métallique. Il est clair qu'au lieu d'opérer ainsi, on peut se servir de la dissolution d'acide arsénique pour constater la réaction du nitrate d'argent, etc., etc.

Vos Commissaires ont vu exécuter, avec cet appareil, plusieurs expériences dont les résultats ont été très-nets.

MM. Danger et Flandin ont fait beaucoup d'expériences pour chercher l'arsenic dans la chair et dans les os d'individus qui n'étaient pas morts empoisonnés, mais ils n'en ont jamais trouvé, pas plus que dans les terrains des cimetières. Nous décrirons en peu de mots le procédé général qu'ils ont suivi dans cette recherche. Ils ont carbonisé en vase clos les matières animales, en faisant passer les parties volatiles à travers un tube de porcelaine porté à la chaleur blanche; les produits liquides venaient se condenser dans un ballon et un flacon tubulé bien refroidi: quant aux gaz, on les amenait au moyen d'un tube dans un grand ballon où on les brûlait au milieu d'un courant d'air; les produits de la combustion se condensaient dans le ballon. La cornue de porcelaine dans laquelle était placée la matière était portée à la fin jusqu'à la chaleur blanche. L'opération terminée, on examinait à part tous les produits, on les traitait par les acides oxydants pour changer l'arsenic, s'il y en avait., en acide arsénique, et l'on essayait ces liqueurs dans l'appareil de Marsh.

MM. Danger et Flandin concluent de leurs expériences qu'il n'existe pas d'arsenic dans le corps de l'homme à l'état normal.

En effet, vos Commissaires, dans les expériences qu'ils

Digitized by Google

ont exécutées et qui seront rapportées plus loin, n'ont pas réussi à mettre en évidence de l'arsenic dans les os de l'homme, malgré les précautions les plus minutieuses qu'ils ont prises et les méthodes variées qu'ils ont employées; et déjà M. Orfila lui-même n'a plus obtenu de taches arsenicales dans les expériences qu'il a faites devant nous.

Votre Commission désirant se livrer à une étude complète de la question qui lui était soumise, a cherché, avant de commencer ses propres expériences, à apprécier par elle-même les méthodes suivies actuellement dans la médecine légale. M. Orfila a bien voulu consacrer plusieurs séances à mettre sous ses yeux les principaux faits annoncés dans ses mémoires. Les expériences qui ont été faites dans le laboratoire de l'École de Médecine sont les suivantes :

1re *Expérience*. — Un appareil de Marsh, en activité pendant une heure et demie jusqu'à ce que la flamme se soit éteinte d'elle-même, après la dissolution totale du zinc, n'a pas fourni une seule tache arsenicale.

2e *Expérience*. — Un autre appareil qui fonctionnait depuis une demi-heure environ et qui ne donnait point de taches, en a fourni à l'instant même où l'on a introduit dans le bocal une goutte de dissolution d'acide arsénieux.

3e *Expérience*. — Un chien à l'état normal a été tué par strangulation. On a desséché le foie, la rate, les reins, le cœur et les poumons. Le produit sec a été carbonisé par l'acide nitrique pur marquant 41°. Le charbon obtenu a été traité pendant vingt minutes avec de l'eau distillée bouillante. La liqueur filtrée, introduite dans un appareil de Marsh préalablement essayé, n'a pas fourni la plus légère tache.

4e *Expérience*. — La moitié du foie d'un chien empoisonné par 12 grains d'acide arsénieux dissous dans l'eau (œsophage lié), ayant été traitée par l'acide nitrique, après dessiccation, de la même manière que dans l'expérience

Digitized by Google

n° 3, le charbon, bouilli avec de l'eau distillée, a donné une liqueur qui, dans un appareil de Marsh préalablement essayé, a fourni aussitôt de nombreuses taches arsenicales bien caractérisées. Le chien avait vécu deux heures trois quarts.

5e *Expérience.* — Un chien a été empoisonné avec 12 grains d'émétique dissous dans l'eau (œsophage lié); au bout de trois heures et demie l'animal n'étant pas mort, on l'a pendu. Le foie, séparé avec le plus grand soin et sans léser le canal digestif, a été desséché et carbonisé par l'acide nitrique, comme dans les expériences 3 et 4. Le charbon, traité pendant dix minutes seulement par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, a fourni un liquide qui a donné des taches antimoniales nombreuses dans un appareil de Marsh.

6e *Expérience.* — On a fait bouillir pendant trois heures dans de l'eau distillée renfermant 30 grammes de potasse à l'alcool, 6 kilogrammes de chair musculaire de l'homme. Le décoctum, passé à travers un linge et dégraissé, a été évaporé presque à siccité; on a carbonisé le résidu par l'acide nitrique concentré. Le charbon, après avoir été traité pendant un quart d'heure avec de l'eau bouillante, a donné un liquide noirâtre que l'on a introduit dans un appareil de Marsh préalablement essayé. Quelques minutes après, on a obtenu des taches jaunâtres très-larges, mais qui n'ont donné aucune des réactions de l'arsenic.

7e *Expérience.* — 384 grammes de nitre cristallisé du commerce, ont été décomposés à chaud par une quantité égale d'acide sulfurique pur; on a évaporé complétement à sec pour chasser l'acide nitrique, puis on a redissous dans l'eau le bisulfate de potasse formé. La dissolution placée dans un appareil de Marsh n'a pas donné la moindre tache.

8e *Expérience.* — La seconde moitié du foie du chien empoisonné par 12 grains d'acide arsénieux (quatrième expérience) a été traitée par l'eau bouillante, pendant trois heures, dans une capsule de porcelaine. Le liquide, filtré et

Digitized by Google

mélangé avec 16 grammes environ du nitre essayé dans la septième expérience, a été évaporé à sec. Le produit, après avoir été brûlé dans un creuset chauffé au rouge, a été redissous dans l'eau, et décomposé par l'acide sulfurique pur; le sulfate résultant de cette opération, introduit dans un appareil de Marsh préalablement essayé, a fourni de l'arsenic.

9e *Expérience.* — Le foie entier d'un cadavre humain, traité de la même manière, a fourni un décoctum que l'on a mêlé avec du nitre, brûlé et décomposé comme il vient d'être dit. Le liquide obtenu par l'action de l'acide sulfurique n'a point fourni d'arsenic dans un appareil de Marsh, même au bout de trois quarts d'heure.

10e *Expérience.* — Un chien a été empoisonné à six heures du soir avec 4 grains d'acide arsénieux dissous dans 3 onces d'eau. L'œsophage et la verge sont liés. L'animal meurt dans la nuit. Le lendemain on détache la vessie et l'on en extrait environ 100 grammes d'urine, que l'on introduit dans un appareil de Marsh préalablement essayé. Presque immédiatement après, on obtient des taches arsenicales nombreuses. Ces taches sont jaunâtres, mais, par les réactifs, il a été facile de constater la présence de l'arsenic.

11e *Expérience.* — On a examiné l'urine d'un chien empoisonné par l'application de 3 grains d'acide arsénieux sur le tissu cellulaire sous-cutané de la cuisse. Cette urine fournit également bon nombre de taches arsenicales. Le chien avait vécu douze heures.

12e *Expérience.* — On a essayé dans l'appareil de Marsh 60 grammes environ d'urine extraite de la vessie d'un chien empoisonné avec 6 grains d'émétique dissous dans 100 grammes d'eau et introduits dans l'estomac. On a obtenu à peine quelques indices de taches antimoniales.

13e *Expérience.* — Environ 180 grammes d'urine extraite de la vessie d'un chien empoisonné par l'application de 3 grains d'émétique en poudre sur la cuisse de l'animal,

Digitized by Google

sont évaporés à siccité et carbonisés par l'acide nitrique. La carbonisation a lieu avec flamme. Le charbon, bouilli avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis repris avec l'eau acidulée, a donné une liqueur qui a fourni par le procédé de Marsh un grand nombre de taches antimoniales bleues et très-larges. Le chien était resté pendant dix-huit heures environ sous l'influence du poison.

Toutes ces expériences, dont les résultats ont été très-nets, ont convaincu vos Commissaires de l'exactitude des faits énoncés par M. Orfila sur l'absorption de l'arsenic et de l'antimoine par les organes, et sur le passage du poison dans l'urine. Il est évident qu'il faut cependant, pour que cela ait lieu, que l'animal soit resté pendant un certain temps sous l'influence toxique du poison.

Les expériences dont nous avons encore à parler ont été faites devant vos Commissaires par M. Orfila, dans le but de démontrer la présence de l'arsenic dans les os de l'homme à l'état normal.

14e *Expérience.* — Des os humains ont été calcinés sur une grille au-dessus du charbon, jusqu'à ce qu'ils aient pris une teinte grise : ils ont ensuite été pulvérisés et mis à digérer pendant trois jours avec de l'acide sulfurique concentré. On a étendu d'eau et séparé le sulfate de chaux par filtration. La liqueur introduite dans l'appareil de Marsh, n'a pas donné la moindre apparence de taches arsenicales.

15e *Expérience.* — Des os plus fortement calcinés, puis traités de la même manière, n'ont donné aucune tache dans l'appareil de Marsh.

16e *Expérience.* — Une nouvelle quantité d'os a été carbonisée dans une cornue de terre qui a été poussée à la fin de l'opération jusqu'au rouge : elle n'a pas donné non plus de taches arsenicales, après un traitement semblable à celui des deux expériences précédentes.

Le résultat négatif, obtenu dans trois expériences par M. Orfila lui-même, ne nous permettait cependant pas de

Digitized by Google

conclure à l'absence de l'arsenic dans les os de l'homme. On sait, en effet, que les acides arsénieux et arsénique sont facilement décomposés à la chaleur rouge par le charbon, même lorsque ces acides sont en combinaison avec une base forte, comme la chaux; il était par conséquent très-peu probable que l'arsenic, s'il existait réellement dans les os, ne se fût pas dégagé pendant la carbonisation. Mais ces expériences étaient très-importantes à nos yeux, parce qu'elles étaient faites exactement par le même procédé que celles d'après lesquelles on avait conclu à la présence de l'arsenic dans les os.

Nous allons maintenant exposer les expériences que nous avons faites nous-mêmes pour éclaircir les différents points de la question.

I.

Expériences pour déterminer le degré de sensibilité du procédé de Marsh.

Les expériences qui suivent ont eu pour but de déterminer le minimum d'acide arsénieux qui pouvait être mis en évidence par le procédé de Marsh. Pour cela, nous avons préparé une liqueur normale formée par 1 décigramme d'acide arsénieux dissous dans 1 litre d'eau distillée. 1 centimètre cube de cette liqueur, ou 1 gramme, renferme $\frac{1}{10}$ de milligramme d'acide arsénieux.

1re *Expérience.* — On a mis dans un appareil de Marsh 60 grammes de zinc en lames, 475 centimètres cubes d'eau, et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique; en tout 500 centimètres cubes de liquide. L'air ayant été chassé du flacon par le gaz hydrogène, on a introduit 2 centimètres cubes de la dissolution d'acide arsénieux; la liqueur du flacon renfermait par conséquent environ $\frac{2}{5\,000\,000}$ de son poids d'acide arsénieux. Le gaz traversait un tube de 3 décimètres

Digitized by Google

de longueur, rempli d'amiante. La flamme n'a donné aucune tache sensible, on l'a essayée un grand nombre de fois. Le tube d'amiante ayant été ôté et remplacé par un petit tube vide, on a eu immédiatement sur la porcelaine de petites taches grises miroitantes, qui se sont montrées constamment pendant un quart d'heure, puis elles ont faibli avec la flamme. Au bout d'une demi-heure, la flamme devenant plus faible encore, les taches sont devenues blanches. On s'est assuré que le gaz rougissait la teinture de tournesol quand il produisait ainsi des taches.

Cette expérience prouve qu'il y a toujours des petites gouttelettes de la dissolution qui sont entraînées avec le gaz, et qu'il est nécessaire pour les arrêter de faire passer le gaz à travers une colonne un peu longue d'amiante.

2e *Expérience.* — L'appareil étant disposé comme ci-dessus, avec les mêmes quantités de liquide acide et de zinc, nous avons introduit 3 centimètres cubes de la dissolution d'acide arsénieux, l'appareil étant muni du tube d'amiante. La flamme nous a donné deux petites taches extrêmement faibles. La liqueur renfermait $\frac{3}{5\,000\,000}$.

3e *Expérience.* — Avec 4 centimètres cubes de la dissolution d'acide arsénieux, par conséquent avec $\frac{4}{5\,000\,000}$ d'acine arsénieux, nous avons obtenu cinq ou six petites taches arsenicales peu prononcées.

4e *Expérience.* — Les mêmes proportions de liqueur additionnées de 5 centimètres cubes de la dissolution arsenicale, ont donné des taches nombreuses, bien caractérisées, pendant huit à neuf minutes. Ainsi le procédé de Marsh démontre d'une manière très-nette la présence de $\frac{1}{1\,000\,000}$ d'acide arsénieux dans une liqueur.

Nous avons voulu nous assurer si la sensibilité de l'appareil de Marsh dépendait de la quantité absolue d'acide arsénieux qui existait dans la liqueur, ou seulement du rapport de cette quantité à celle de l'eau qui la maintenait en dissolution. Pour cela,

Digitized by Google

5e *Expérience.* — Nous avons ajouté 6 centimètres cubes de la dissolution d'arsenic à 3 litres d'eau, ce qui nous donnait une liqueur à $\frac{1}{3\,000\,000}$. Cette liqueur, acidulée et mise en contact avec 170 grammes de zinc en lames, n'a pas donné de taches.

6e *Expérience.* — La même expérience faite avec 12 centimètres cubes de la dissolution arsenicale ($\frac{2}{3\,000\,000}$) n'a pas non plus donné de taches.

Les taches n'ont commencé à devenir sensibles que quand on a ajouté 20 centimètres cubes de la dissolution arsenicale; c'est-à-dire que la limite de sensibilité se trouve la même que ci-dessus, par rapport à la nature de la liqueur.

7e *Expérience.* — On a éprouvé la dissolution arsenicale normale dans une très-petite fiole contenant environ 40 gr. de liqueur :

Avec 1 centimètre cube de la dissolution, par conséquent avec une liqueur à $\frac{1}{400\,000}$, nous avons eu quelques taches métalliques très-fortes, mais en petit nombre;

Avec $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, c'est-à-dire avec $\frac{1}{4\,000\,000}$, nous n'avons pas eu de taches;

Avec $\frac{15}{100}$ de centimètre cube, rien;

Avec $\frac{2}{10}$ de centimètre cube, ou une liqueur à $\frac{1}{2\,000\,000}$, nous avons eu quelques taches jaunâtres.

Il résulte évidemment de ces expériences, que les taches ne se montrent pas mieux avec de grandes quantités de liquide, qu'avec de petites quantités renfermant la même proportion d'arsenic, et qu'il y a avantage dans le procédé de Marsh à opérer sur des liqueurs concentrées, quand il s'agit de rendre sensibles de très-petites traces d'arsenic. Les taches sont alors beaucoup plus fortes, mais elles se manifestent pendant moins longtemps.

Digitized by Google

II.

Expériences entreprises pour vérifier le procédé indiqué par M. Lassaigne.

8e *Expérience.* — On a traité dans un appareil de Marsh 500 grammes d'eau acidulée avec 12 centimètres cubes de la dissolution arsenicale, par conséquent une liqueur à $\frac{12}{5000000}$. Le gaz sortant de l'appareil a été amené dans un petit flacon renfermant une dissolution de nitrate d'argent; à ce flacon était adapté un petit tube effilé qui donnait issue au gaz. La dissolution de nitrate s'est bientôt troublée. Le gaz enflammé à l'extrémité du tube effilé n'a pas donné de tache sensible sur une soucoupe.

9e *Expérience.* — La même expérience faite sur une liqueur qui ne renfermait pas du tout d'acide arsénieux, a produit, au bout d'un certain temps, un trouble notable dans la dissolution de nitrate. Ainsi le zinc seul donne un hydrogène qui, sous l'influence de la lumière diffuse, agit sur le nitrate d'argent.

10e *Expérience.* — Une expérience faite en remplaçant le zinc par des petits clous de fer, a donné un dépôt beaucoup plus notable; mais il paraissait en grande partie formé de sulfure d'argent.

11e *Expérience.* — 2 centimètres cubes de la dissolution arsenicale ont été ajoutés à 500 centimètres cubes de liqueur acidulée; et celle-ci a été traitée par le procédé de M. Lassaigne. La dissolution de nitrate s'est troublée peu à peu. On a précipité ensuite la liqueur par l'acide chlorhydrique. On a filtré et évaporé à sec; le résidu repris par l'eau a été mis dans un petit tube de verre, disposé en appareil de Marsh: on a obtenu quelques taches brunes bien caractérisées. Ainsi le procédé de M. Lassaigne, employé comme moyen de concentration, a fait découvrir l'arsenic dans une

Digitized by Google

liqueur qui n'en aurait pas manifesté par l'application du procédé ordinaire de Marsh (1re Expérience).

III.

12e *Expérience.* — 2 centimètres cubes de la dissolution arsenicale normale ont été mêlés à 500 centimètres cubes de liqueur acidulée ($\frac{2}{500000}$), puis placés dans un appareil de Marsh; on a fait arriver le gaz dans un tube rempli de fragments de verre mouillés, à travers lequel on a dirigé en même temps un courant plus rapide de chlore. Après l'expérience on a bien lavé le tube à l'eau distillée, puis on a rapproché la liqueur par évaporation. Cette liqueur, essayée dans un très-petit appareil de Marsh, a donné des taches arsenicales bien caractérisées.

13e *Expérience.* — La même expérience, répétée en plaçant dans le tube une dissolution de chlorite de potasse préparée directement, a donné le même résultat.

La dissolution de chlore ou d'un chlorite alcalin préalablement essayé peut donc retenir très-bien l'arsenic, comme le nitrate d'argent, et servir à le mettre en évidence dans des liqueurs trop étendues pour donner des taches directement dans l'appareil de Marsh.

IV.

14e *Expérience.* — 500 grammes d'eau additionnés de 2 centimètres cubes de la dissolution normale d'acide arsénieux, ont été placés dans un appareil de Marsh; on a fait passer le gaz à travers un tube peu fusible, que l'on a enveloppé de clinquant de cuivre et chauffé avec du charbon sur une longueur de $0^m,16$. Un tube rempli d'amiante se trouvait interposé sur le passage du gaz. On a obtenu dans la partie antérieure du tube un anneau brun très-prononcé d'arsenic.

15e *Expérience.* — La même expérience, répétée sur

Digitized by Google

1 centimètre cube de dissolution arsenicale ($\frac{1}{5\,000\,000}$), a encore donné un anneau sensible.

Le procédé de Marsh, employé avec la disposition indiquée par MM. Liebig et Berzélius et reproduite avec quelques modifications par MM. Kœppelin et Kampmann, de Colmar, rend donc sensibles de petites quantités d'arsenic qui ne suffisent pas pour produire des taches : il doit être préféré au procédé ordinaire.

16e *Expérience.* — Le zinc et l'acide sulfurique pur que nous avons employés dans toutes nos opérations ne renfermaient pas d'arsenic, au moins en quantité assez considérable pour être manifesté par le procédé de Marsh, comme le démontrent suffisamment les expériences négatives qui se trouvent parmi celles que nous venons de citer. Nous avons voulu nous assurer si, en opérant sur des quantités de métal et d'acide beaucoup plus grandes que celles que l'on emploie dans les opérations ordinaires, on ne parviendrait pas à isoler une petite quantité d'arsenic. Pour cela on a placé dans un grand flacon 500 grammes de zinc en lames, et l'on a dissous ce zinc complétement, mais lentement, par de l'acide sulfurique étendu. Le gaz qui s'est dégagé a été conduit dans un tube chauffé au rouge. L'appareil était disposé, du reste, de la manière indiquée (14e expérience). On n'a eu aucune tache arsenicale sensible. Le zinc a été complétement dissous; il ne restait plus que le petit résidu noir que l'on obtient toujours en dissolvant le zinc dans l'acide sulfurique étendu. Ce résidu n'a pas été examiné.

V.

Nous ne rapporterons pas plusieurs expériences que nous avons faites sur des chiens empoisonnés par l'acide arsénieux. Ces expériences ont donné des résultats semblables à ceux que M. Orfila avait déjà obtenus devant vos

Digitized by Google

Commissaires et qui ont été décrits plus haut (expériences de l'École de Médecine).

VI.

Les expériences suivantes ont été entreprises pour essayer le procédé de carbonisation par l'acide sulfurique proposé par MM. Danger et Flandin.

17e *Expérience.* — 2 milligrammes d'acide arsénieux ont été ajoutés à 200 grammes de chair musculaire placés dans une capsule de porcelaine ; on a versé dessus 25 gram. d'acide sulfurique concentré, puis on a chauffé : la matière animale s'est dissoute en peu de temps. On a poussé l'évaporation jusqu'à ce que la matière se réduisît en un charbon, paraissant presque sec, en ayant soin de remuer continuellement avec une baguette de verre. Ce charbon a été traité par 25 grammes d'acide nitrique, qui a donné lieu à des vapeurs rutilantes ; on a évaporé de nouveau, puis repris plusieurs fois par l'eau bouillante. Les liqueurs filtrées étaient très-limpides et à peine colorées : elles ont donné dans l'appareil de Marsh un anneau métallique d'arsenic.

18e *Expérience.* — La même expérience répétée sur 500 grammes de mou de bœuf, auxquels on avait ajouté 2 milligrammes d'acide arsénieux, et que l'on a traités par 80 grammes d'acide sulfurique, a donné un anneau miroitant, aussi éclatant que dans l'expérience précédente.

19e *Expérience.* — 200 grammes de foie de bœuf, additionnés de 1 milligramme d'acide arsénieux, carbonisés de la même manière, ont donné un anneau d'arsenic encore bien caractérisé.

20e *Expérience.* — Nous avons voulu nous assurer si le procédé de carbonisation par l'acide sulfurique donnait une perte notable de l'arsenic renfermé dans la matière animale. Pour cela, nous avons fait une carbonisation en vase clos, en recueillant les produits qui passaient à

Digitized by Google

la distillation. 100 grammes de chair musculaire avec 2 milligrammes d'acide arsénieux, ont été placés dans une cornue tubulée munie de son récipient, puis on a ajouté 20 grammes d'acide sulfurique concentré; on a chauffé jusqu'à ce que la matière fût charbonnée, et même jusqu'à ce que le charbon parût à peu près sec; la liqueur acide qui était passée à la distillation, a été traitée dans un appareil de Marsh : elle a fourni une petite couronne brune extrêmement faible, au bout du tube chauffé. Le charbon de la cornue a donné, au contraire, une couronne métallique bien caractérisée.

Cette expérience montre que dans la carbonisation par l'acide sulfurique, une petite portion seulement de l'acide arsénieux se perd; il est même probable que cette petite quantité provient, en grande partie, des projections de matière, que l'on n'évite jamais d'une manière absolue pendant la carbonisation. Il pourrait cependant arriver, qu'en desséchant trop fortement le résidu, on éprouvât une perte beaucoup plus notable; mais on évite complétement cet inconvénient en faisant la carbonisation, non pas dans une capsule découverte, mais dans une cornue de verre munie de son récipient. Le charbon qui reste dans la cornue doit être traité par un peu d'acide nitrique après avoir été bien broyé, desséché de nouveau, puis traité par de l'eau bouillante, à laquelle on ajoute le liquide qui a passé à la distillation et qui a été recueilli dans le récipient (1).

La carbonisation par l'acide sulfurique réussit d'ailleurs très-facilement, sans embarras; on évite complétement les projections de matière pendant l'évaporation, en ne pla-

(1) Si la substance à carboniser renfermait beaucoup de chlorures, il serait à craindre que l'arsenic fût entraîné, pendant la décomposition par l'acide sulfurique; mais on le retiendra complétement en faisant la carbonisation dans une cornue munie d'un récipient, dont les parois ont été préalablement mouillées avec de l'eau.

Digitized by Google

çant pas les charbons immédiatement au-dessous du fond de la cornue.

VII.

Expériences pour rechercher l'arsenic dans le corps de l'homme à l'état normal.

21e *Expérience.* — 1 kilogr. de chair musculaire a été carbonisé par l'acide nitrique; le charbon obtenu a été traité par l'eau bouillante; la liqueur, essayée dans un appareil de Marsh, n'a donné aucun dépôt au bout du tube chauffé.

22e *Expérience.* — 500 grammes de chair musculaire, carbonisés par l'acide sulfurique, n'ont également rien donné.

23e *Expérience.* — 500 grammes de chair musculaire ont été carbonisés par l'acide nitrique; le charbon repris par l'eau. A la liqueur filtrée sursaturée d'ammoniaque, on a ajouté du sous-acétate de plomb, qui a donné un précipité que l'on a séparé de la liqueur; ce précipité a été décomposé à chaud par de l'acide sulfurique: la liqueur un peu étendue, placée dans un petit appareil de Marsh, n'a donné aucune tache.

24e *Expérience.* — 2 kilogrammes d'os humains ont été calcinés au noir sur une grille au-dessus du charbon. Ils ont été ensuite réduits en poudre, et mis à digérer pendant huit jours avec de l'acide sulfurique concentré. On a étendu d'eau, fait chauffer, puis filtré pour séparer le dépôt de sulfate de chaux. La liqueur a été évaporée complétement à sec; le résidu traité par un peu d'acide nitrique, puis repris par l'eau. La liqueur n'a donné absolument aucune tache dans l'appareil de Marsh.

25e *Expérience.* — La même expérience faite sur 1 kilogramme d'os, mais plus fortement calcinés, n'a donné aucun résultat.

Les expériences 24 et 25 ne prouvent pas, comme

Digitized by Google

nous l'avons dit plus haut, qu'il n'existe pas d'arsenic dans les os de l'homme; car cet arsenic, s'il existait, se serait très-probablement dégagé à l'état métallique pendant la calcination des os. C'est dans la vue de décider la question que nous avons entrepris les expériences suivantes :

26e *Expérience.* — 500 grammes d'os ont été mis à digérer dans de l'acide chlorhydrique pur, étendu de quatre fois son volume d'eau. La liqueur a été tenue à 40° environ pour faciliter la dissolution. Quand le phosphate de chaux a été complétement dissous, nous avons mis à part la gélatine. La dissolution chlorhydrique étendue d'eau a été décomposée par l'acide sulfurique, qui a précipité la presque totalité de la chaux à l'état de sulfate. On a repris par l'eau bouillante, filtré et lavé à plusieurs reprises le dépôt. Les liqueurs ont été évaporées à sec; le résidu, traité par un peu d'acide nitrique, desséché de nouveau, puis repris par l'eau, n'a rien donné avec l'appareil de Marsh.

La gélatine carbonisée par l'acide nitrique a fourni une liqueur qui, traitée à part dans un appareil de Marsh, n'a donné absolument aucune tache.

27e *Expérience.* — La même expérience a été faite avec 1 kilogramme d'os. On a seulement carbonisé la gélatine par l'acide sulfurique. Le résultat a été négatif, comme dans la 26e expérience.

28e *Expérience.* — 500 grammes d'os ont été traités de la même manière; mais, au lieu d'essayer à part la liqueur provenant de la carbonisation de la gélatine, et celle provenant de la dissolution chlorhydrique des os, nous avons réuni ces deux liqueurs, et nous les avons traitées dans le même appareil de Marsh: elles n'ont produit aucune tache.

29e *Expérience.* — Même expérience répétée sur 1 kilogramme d'os et même résultat.

30e *Expérience.* — On a ajouté à 500 grammes d'os, 2 milligrammes d'acide arsénieux, et on les a soumis au

Digitized by Google

même traitement. Les liqueurs ont donné des taches arsenicales nombreuses.

Sur ces entrefaites, MM. Danger et Flandin ayant annoncé à l'Académie qu'ils n'avaient pas trouvé d'arsenic dans le corps de l'homme à l'état normal, vos Commissaires ont prié ces messieurs de répéter sous leurs yeux l'expérience décrite dans leur Mémoire, en changeant seulement un peu la disposition de l'appareil.

31e *Expérience.* — 1 kilogramme d'os ont été placés dans une cornue de porcelaine disposée dans un fourneau à réverbère. Le col de cette cornue communique avec un large tube de porcelaine chauffé au blanc, qui communique lui-même avec un récipient tubulé refroidi avec de l'eau. A la seconde tubulure de ce récipient est adapté un tube qui mène les gaz dans un second tube de porcelaine plus étroit et chauffé dans un fourneau à réverbère. Le gaz se rend de là dans un flacon laveur, où il traverse une petite couche d'eau, et est amené enfin dans un grand flacon, où on le brûle au milieu d'un courant d'air.

Les tubes de porcelaine étant portés au rouge, on chauffe doucement la cornue, et l'on produit une distillation ménagée que l'on règle d'après l'étendue de la flamme qui brûle à l'extrémité de l'appareil. L'opération a demandé sept ou huit heures. La cornue a été chauffée à la fin jusqu'au blanc.

Le résidu de la cornue a été décomposé par l'acide sulfurique; les dépôts de charbon qui s'étaient formés dans le col de la cornue, dans les tubes de porcelaine et dans les récipients, ont été bouillis avec de l'eau régale, et évaporés, ainsi que l'eau condensée dans les flacons de l'appareil. Toutes ces liqueurs ont été réunies au liquide qui provenait du traitement du résidu des os resté dans la cornue : elles n'ont pas donné la moindre tache avec l'appareil de Marsh.

Les expériences précédentes rendaient peu probable l'existence de l'arsenic dans le bouillon de bœuf. Nous

Digitized by Google

avons cependant fait une expérience directe pour décider cette question.

32e *Expérience.* — 2 litres de bouillon ont été évaporés, le résidu carbonisé par l'acide sulfurique et l'acide nitrique : ils n'ont rien donné dans l'appareil de Marsh.

33e *Expérience.* — Du blé et plusieurs autres graines, provenant de semences chaulées à l'acide arsénieux, et envoyés à l'un de nous par la Société d'Agriculture de Joigny (Yonne), ont été soumis à l'analyse dans la vue d'y reconnaître l'arsenic ; mais aucune de ces graines n'en a fourni une quantité sensible.

Conclusions.

Les expériences qui précèdent nous permettent de présenter les conclusions suivantes :

1°. Le procédé de Marsh rend facilement sensible $\frac{1}{1\,000\,000}$ d'acide arsénieux existant dans une liqueur ; des taches commencent même à paraître dans une liqueur renfermant $\frac{1}{3\,000\,000}$ environ. (Expériences 1, 2, 3, 4.)

2°. Les taches ne se montrent pas mieux avec une grande quantité qu'avec une petite quantité de liqueur employée dans l'appareil de Marsh : bien entendu que l'on suppose dans les deux cas la même quantité proportionnelle d'acide arsénieux. Mais elles se forment pendant plus longtemps dans le premier cas que dans le second. Il résulte de là qu'il y a avantage à concentrer les liqueurs arsenicales et à opérer sur un petit volume de liquide : on obtient ainsi des taches beaucoup plus intenses. (Expériences 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.)

3°. Il est de la plus haute importance, quand on cherche à produire des taches au moyen de l'appareil de Marsh, d'interposer sur le passage du gaz un tube de 3 décimètres au moins de long, rempli d'amiante, ou, à son défaut, de coton, pour retenir les gouttelettes de la dissolution qui sont toujours entraînées mécaniquement par le gaz ; autre-

Digitized by Google

ment on est exposé à obtenir des taches d'oxysulfure de zinc qui présentent souvent l'aspect des taches arsenicales. (Expérience 1.)

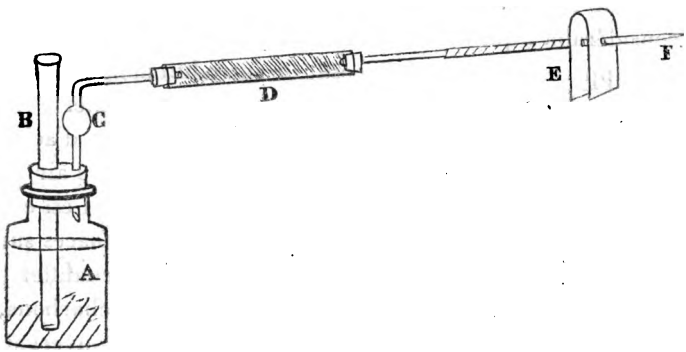
4°. Le procédé proposé par M. Lassaigne peut donner de bons résultats. Il consiste à faire passer le gaz hydrogène arsenical à travers une dissolution bien neutre de nitrate d'argent; à décomposer ensuite la liqueur par l'acide chlorhydrique; à l'évaporer pour chasser les acides, puis à essayer sur le résidu les réactions de l'arsenic. Il est surtout commode pour faire passer dans une petite quantité de liqueur une portion très-minime d'arsenic qui existe dans un grand volume de liquide que l'on ne peut pas concentrer par évaporation, et permettre, par conséquent, en traitant la nouvelle liqueur arsenicale concentrée dans un très-petit appareil de Marsh, d'obtenir des taches beaucoup mieux caractérisées. Il faut seulement bien se garder de conclure à la présence de l'arsenic, de ce que la dissolution de nitrate d'argent se trouble, et de ce qu'elle donne un dépôt pendant le passage du gaz, ce dépôt pouvant avoir lieu par des gaz non arsenicaux, mélangés à l'hydrogène, et même par l'hydrogène seul, si l'on opère sous l'influence de la lumière. (Expériences 8, 9, 10, 11.)

On peut remplacer la dissolution de nitrate d'argent par une dissolution de chlore ou par celle d'un chlorure alcalin. (Expériences 12, 13.)

5°. La disposition indiquée par MM. Berzélius et Liebig, et reproduite avec plusieurs modifications utiles par MM. Kœppelin et Kampmann, de Colmar, rend sensibles des quantités d'arsenic qui ne se manifestent pas, ou seulement d'une manière douteuse, par les taches. Cette disposition présente ensuite l'avantage de condenser l'arsenic d'une manière beaucoup plus complète : seulement il arrivera souvent que l'arsenic se trouvera mélangé de sulfure d'arsenic, ce qui pourra altérer sa couleur, surtout si la substance arsenicale existe en petite quantité.

Digitized by Google

C'est à cette dernière disposition que vos Commissaires donnent la préférence pour isoler l'arsenic ; ils pensent que l'appareil doit être disposé de la manière suivante :



Un flacon à col droit A, à large ouverture, est fermé par un bouchon percé de deux trous. Par le premier de ces trous on fait descendre jusqu'au fond du flacon un tube droit B de 1 centimètre de diamètre, et dans l'autre on engage un tube de plus petit diamètre C recourbé à angle droit. Ce tube s'engage dans un autre tube plus large D, de 3 décimètres environ de longueur, rempli d'amiante. Un tube en verre peu fusible, de 2 à 3 millimètres de diamètre intérieur, est adapté à l'autre extrémité du tube d'amiante. Ce tube, qui doit avoir plusieurs décimètres de longueur, est effilé à son extrémité F ; il est enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ 1 décimètre.

Le flacon A est choisi de manière à pouvoir contenir toute la liqueur à essayer, et à laisser encore un vide du cinquième environ de la capacité totale. On devra se rappeler cependant qu'il est important que le volume du liquide ne soit pas trop considérable, si l'on a à traiter une liqueur qui ne renferme que des traces de matière arsenicale. (Expériences 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.)

Le tube de dégagement C est terminé en biseau à l'extrémité qui plonge dans le flacon, et il porte une petite boule

Digitized by Google

en un point quelconque de la branche verticale. Cette disposition n'est pas indispensable, mais elle est commode, parce qu'elle condense et fait retomber dans le flacon presque toute l'eau entraînée, qui est en quantité assez considérable, quand le liquide s'est échauffé par la réaction.

L'appareil étant ainsi disposé, on introduit dans le flacon quelques lames de zinc, une couche d'eau pour fermer l'ouverture du tube de sûreté; enfin on y verse un peu d'acide sulfurique. Le gaz hydrogène qui se dégage chasse l'air du flacon. On porte au rouge le tube dans la partie qui est enveloppée de clinquant, au moyen de charbons placés sur une grille. Un petit écran empêche le tube de s'échauffer à une distance trop grande de la partie entourée de charbons. On introduit ensuite le liquide suspect par le tube ouvert au moyen d'un entonnoir effilé, de manière à le faire descendre le long des parois du tube, afin d'éviter que de l'air ne soit entraîné dans le flacon. Si le dégagement du gaz se ralentit après l'introduction de la liqueur, on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, et l'on fait marcher l'opération lentement et d'une manière aussi régulière que possible.

Si le gaz renferme de l'arsenic, celui-ci vient se déposer sous forme d'anneau en avant de la partie chauffée du tube. On peut mettre le feu au gaz qui sort de l'appareil, et essayer de recueillir des taches sur une soucoupe de porcelaine. On en obtient en effet quelquefois, quand on ne chauffe pas une partie assez longue du tube, ou lorsque celui-ci a un trop trop grand diamètre.

On peut également recourber le tube et faire plonger son extrémité dans une dissolution de nitrate d'argent, pour condenser au besoin les dernières portions d'arsenic.

L'arsenic se trouvant déposé dans le tube sous forme d'anneau, il est facile de constater toutes les propriétés physiques et chimiques qui caractérisent cette substance. Ainsi l'on vérifiera facilement :

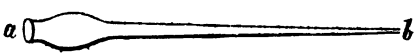
Digitized by Google

Premièrement. Sa volatilité;

Secondement. Son changement en une poudre blanche volatile, l'acide arsénieux, quand on chauffera le tube ouvert aux deux bouts dans une position inclinée;

Troisièmement. En chauffant un peu d'acide nitrique ou d'eau régale dans le tube, on fera passer l'arsenic à l'état d'acide arsénique très soluble dans l'eau. La liqueur, évaporée à sec avec précaution dans une petite capsule de porcelaine, donnera un précipité rouge-brique quand on versera dans la capsule quelques gouttes d'une dissolution bien neutre de nitrate d'argent;

Quatrièmement. Après toutes ces épreuves, on peut isoler de nouveau l'arsenic à l'état de métal. Pour cela il suffit d'ajouter une petite quantité de flux noir dans la capsule où l'on a fait la précipitation par le nitrate d'argent, de dessécher la matière et de l'introduire dans un petit tube dont une des extrémités *b* est effilée, et dont on ferme l'autre extrémité *a* à la lampe, après l'introduction de la matière.



On fait tomber la matière dans la partie évasée et l'on porte celle-ci à une bonne chaleur rouge; l'arsenic passe à l'état métallique et vient former, dans la partie très-étroite du tube, un anneau qui présente tous les caractères physiques de l'arsenic, même quand il n'existe que des quantités très-petites de cette substance.

6°. Il est facile de trouver dans le commerce du zinc et de l'acide sulfurique qui ne manifestent pas d'arsenic dans l'appareil de Marsh, même quand on dissout des quantités considérables de zinc. (Expérience 16.) L'acide sulfurique

Digitized by Google

que nous avons employé était de l'acide purifié par distillation, et le métal était du zinc laminé en feuilles minces (1).

Dans tous les cas il est indispensable que l'expert essaye préalablement avec le plus grand soin toutes les substances qu'il doit employer dans ses recherches. Nous pensons même que quelques essais préliminaires ne donnent pas une garantie suffisante, et qu'il est nécessaire que l'expert fasse en même temps, ou immédiatement après l'expérience sur les matières empoisonnées, une expérience toute semblable à blanc, en employant tous les mêmes réactifs et en mêmes quantités que dans l'opération véritable.

Ainsi, s'il a carbonisé les matières par l'acide sulfurique et par l'acide nitrique, il devra évaporer dans des vases semblables des quantités tout-à-fait égales d'acides, reprendre par le même volume d'eau; en un mot, répéter dans l'expérience de contrôle, sur les réactifs seuls, toutes les opérations qu'il a faites dans l'expérience véritable.

7°. Les procédés de carbonisation des matières animales par l'acide nitrique ou le nitrate de potasse peuvent réussir d'une manière complète; mais il arrive cependant quelquefois qu'on n'est pas maître d'empêcher une déflagration très-vive à la fin de l'expérience : cette déflagration peut donner lieu à une perte notable d'arsenic. La carbonisation par l'acide sulfurique concentré et le traitement du charbon résultant par l'acide nitrique ou l'eau régale, nous paraît préférable dans un grand nombre de cas. Ce procédé, donné par MM. Danger et Flandin, exige l'emploi d'une quantité beaucoup moindre de réactif; il est toujours facile à conduire, et quand il est convenablement exécuté, ce procédé ne donne lieu qu'à une perte très-faible d'arsenic, comme cela résulte de nos expériences (17, 18, 19 et 20).

(1) Le zinc laminé doit être préféré au zinc en plaques du commerce : le laminage auquel il a été soumis est déjà une garantie de sa pureté. Le zinc laminé doit être préféré au zinc grenaillé, parce qu'il présente moins de surface et donne un dégagement d'hydrogène plus facile à régulariser.

Digitized by Google

On évitera toute chance de perte en faisant la carbonisation dans une cornue de verre munie de son récipient, comme nous l'avons recommandé plus haut (Expérience 20).

8°. Il est de la plus haute importance que la carbonisation de la matière organique soit complète; sans cela on obtient non-seulement une liqueur qui mousse dans l'appareil de Marsh, mais cette liqueur peut donner des taches qui présentent quelquefois dans leur aspect de la ressemblance avec les taches arsenicales. Ces taches, qui ont été observées d'abord par M. Orfila, et qu'il a désignées sous le nom de *taches de crasse* (Mémoires sur l'Empoisonnement, page 37), se produisent souvent en grande abondance quand la matière organique n'a été que partiellement détruite. Ces taches, qui proviennent de gaz carbonés, partiellement décomposés dans la flamme, se distinguent du reste facilement par les réactions chimiques, des taches arsenicales. Mais elles pourraient donner lieu à des méprises très-graves, si l'expert se contentait des caractères physiques des taches.

9°. Quant à l'arsenic que l'on avait annoncé exister dans le corps de l'homme à l'état normal, toutes les expériences que nous avons faites, tant sur la chair musculaire que sur les os, nous ont donné des résultats négatifs.

10°. La Commission, résumant les instructions contenues dans ce Rapport, pense que le procédé de Marsh, appliqué avec toutes les précautions qui ont été indiquées, satisfait aux besoins des recherches médico-légales dans lesquelles les quantités d'arsenic qu'il s'agit de mettre en évidence sont presque toujours très-supérieures à celles que la sensibilité de l'appareil permet de constater. Bien entendu qu'il doit toujours être employé comme un moyen de concentrer le métal pour en étudier les caractères chimiques, et qu'on devra considérer comme nulles, ou au moins comme très-douteuses, les indications qu'il fournirait, si le dépôt qui s'est formé dans la partie antérieure du tube chauffé ne permettait pas à l'expert, à cause de sa faible épaisseur,

Digitized by Google

de vérifier d'une manière précise les caractères chimiques de l'arsenic.

Nous ajouterons que dans le plus grand nombre des cas d'empoisonnement, l'examen des matières vomies ou de celles qui sont restées dans le canal intestinal, convaincra l'expert de la présence du poison, et qu'il n'aura à procéder à la carbonisation des organes que dans les cas où les circonstances présumées de l'empoisonnement lui en indiqueraient la nécessité.

11°. Vos Commissaires, prenant en considération l'importance de la question, les efforts que MM. Danger et Flandin ont faits pour éclairer l'emploi de l'appareil de Marsh, vous proposent de les remercier pour leurs diverses communications.

Ils pensent que l'Académie doit également des remercîments à MM. Lassaigne, Kœppelin et Kampmann pour les modifications utiles qu'ils ont apportées au procédé de Marsh.

Les conclusions de ce Rapport ont été adoptées.

QUATRIÈME MÉMOIRE *sur les types chimiques;*

PAR M. J. DUMAS.

Il y a quelques années, frappé de l'incertitude qui régnait dans l'esprit des chimistes sur la nature de l'indigo et sur les relations qui pouvaient exister entre ce corps et ses principaux dérivés, j'entrepris une série d'expériences et d'analyses que les difficultés du sujet m'ont souvent fait considérer comme insuffisantes, et que les corrections devenues nécessaires dans le poids atomique du carbone m'avaient fait réserver dès longtemps pour une révision attentive.

Digitized by Google

Nous nous étions proposé, M. Kane et moi, d'exécuter cette révision, et d'étudier en même temps les composés que le chlore forme avec l'indigo, en partant du corps oxygéné qui devait se produire d'abord pour que les expériences de M. Erdmann pussent rentrer dans les phénomènes de substitution. La découverte de ce corps et celle de ses dérivés que vient de faire M. Laurent, rendant toute recherche de ce genre inutile, je me bornerai à rapporter ici le détail de mes expériences personnelles sur l'indigo.

Indigo bleu.

L'indigo bleu que j'ai examiné a été tantôt préparé par sublimation, tantôt par précipitation au moyen de la cuve au vitriol.

Pour l'avoir à l'état sublimé, j'expose dans un têt une couche mince d'indigo concassé à l'action d'une douce chaleur; bientôt il se forme un lacis de cristaux à la surface de la couche d'indigo; on l'enlève avec une pince, non sans emporter quelques parcelles du résidu charbonneux; on ne s'en aperçoit que trop à l'aide de la loupe. Il faut donc procéder ensuite à un triage très-attentif.

L'indigo précipité n'est pas si facile à préparer pur qu'on le pense. En traitant l'indigo par le sulfate de fer et la chaux, il se produit toujours, outre l'indigo blanc, du sulfure de calcium par l'action de la matière organique sur le sulfate de chaux. Quand on précipite l'indigo réduit par l'acide chlorhydrique, il se dépose donc du soufre en même temps, et, dans bien des cas, sa proportion n'est pas négligeable.

Après avoir précipité l'indigo, l'avoir bien lavé à l'eau, puis séché, je l'épuise par l'alcool bouillant pour enlever le principe que M. Berzélius appelle *rouge d'indigo*. En le faisant bouillir à deux ou trois reprises avec le sulfure de carbone, je me débarrasse du soufre libre; puis, à l'aide de quelques lavages à l'alcool, et par une dessiccation prolongée vers 120° à l'air libre, je chasse tout liquide interposé.

Digitized by Google

Ainsi préparé et purifié, l'indigo est un corps entièrement volatil. J'ai eu même l'espoir que j'en pourrais estimer la densité en vapeur, mais je n'ai pas pu y parvenir. Pour démontrer sa parfaite volatilité, il suffit de chauffer une plaque d'argent, par exemple de 1 décimètre de côté, au moyen d'une lampe à alcool, de manière à la porter à la température nécessaire à la sublimation de l'indigo. Quand elle y est parvenue, si on laisse tomber de l'indigo en poudre sur la plaque, on voit les grains s'agiter, s'étaler et s'évaporer peu à peu sans résidu. Pendant toute la durée de la sublimation, qui dégage d'abondantes vapeurs pourpres, chaque granule de l'indigo jeté sur la plaque se maintient en quelque sorte soulevé à distance et ne touchant pas la plaque. Pour que l'évaporation marche, il faut écraser ces grains, et les amener ainsi au contact de la plaque même.

Et pourtant l'indigo qui se montre complétement volatil dans un courant d'air, n'a jamais pu se sublimer sans produire une abondante carbonisation dès que j'ai voulu opérer dans des vases de verre fermés. Que l'essai ait été fait dans l'air, dans un courant très-rapide d'acide carbonique ou dans le vide, le résultat a toujours été le même. On ne peut donc s'empêcher de croire que bien d'autres matières organiques se sublimeraient, si on les essayait, en couches très-minces, à l'air libre, sur des plaques métalliques.

L'indigo est une matière très-difficile à analyser. Cependant, comme j'en étais prévenu par de nombreux essais, j'ai mis tant de soin à le broyer avec l'oxyde de cuivre destiné à l'analyse, que je n'ai pas trouvé de corrections à faire à mes anciens résultats, quand j'ai voulu reprendre l'analyse des mêmes matières, en m'aidant de l'emploi du chlorate de potasse ou de l'oxygène gazeux. Le carbone que j'avais perdu ne dépassait pas ce qui manque à toutes les analyses faites par l'ancien procédé.

Comme M. Erdmann a fait l'analyse de l'indigo après moi, qu'il a trouvé environ 3 ou 4 pour 100 de carbone de plus

Digitized by Google

que moi, et que M. Erdmann est bien connu comme chimiste habile et soigneux, il me reste néanmoins beaucoup de doutes dans l'esprit. Je laisse à d'autres le soin de résoudre ces difficultés, et je me borne à remplir un devoir, en publiant, telles qu'elles sont, ces expériences, dont je me garderai bien d'estimer la valeur par la peine qu'elles m'ont coûté.

I. 0,283 d'indigo sublimé et purifié par l'alcool bouillant ont donné 0,746 d'acide carbonique et 0,102 d'eau;
0,368 *id.* donnent 30 $^{c.c.}$ azote sec à 0° et 0^{m},76.

Carbone.....	72,90	100.
Hydrogène.....	4,00	
Azote.....	10,30	
Oxygène.....	12,80	

L'indigo obtenu par précipitation a été soumis à des épreuves plus nombreuses. C'est un produit qu'on peut toujours former à volonté, tandis que l'indigo sublimé ne s'obtient pur qu'à l'aide des précautions les plus minutieuses, tant il est difficile d'éviter qu'il ne s'y mêle des traces de charbon.

I. 0,379 indigo précipité, purifié par l'alcool bouillant, ont donné 1,053 acide carb. et 0,147 eau;
0,400 *id.* ont fourni 34$^{c.c.}$,1 d'azote à 0° et 0^{m},76.

II. 0,317 du même produit, mais auquel on a fait subir un lavage à la potasse caustique bouillante, puis de nouveaux lavages à l'alcool bouillant, ont donné 0,836 acide carbonique et 0,117 eau.

On aurait, par ces analyses, les résultats suivants :

	I.	II.
Carbone.....	72,84	72,97
Hydrogène.....	4,07	4,09
Azote.....	10,80	10,80
Oxygène.....	12,29	12,14
	100,00	100,00

Digitized by Google

Ces nombres conduisent à la formule suivante, à laquelle M. Crum s'était déjà arrêté :

C^{32}.....	1224,32	73,58
H^{10}.....	62,50	3,76
Az^2.....	177,02	10,64
O^2.....	200,00	12,02
	1663,84	100,00

Dès que la nécessité de rectifier le poids atomique du carbone me fut démontrée, je m'empressai de vérifier la composition de l'indigo, bien convaincu qu'à l'aide des nouveaux procédés de combustion, j'allais retrouver des nombres analogues à ceux que M. Erdmann avait admis. J'analysai l'indigo qui me restait de mes anciennes expériences, et j'obtins cependant les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Indigo employé.....	0,396	0,702	0,880	0,435
Acide carbonique obtenu.	1,065	1,893	2,342	1,170
Carbone pour 100.....	73,3	73,5	72,7	73,3

Ces résultats vérifient mes anciennes analyses; car ils sont calculés avec le poids atomique 75, qui indiquerait, dans l'indigo, 73,1 de carbone pour 100. Ils ont pourtant été obtenus avec de l'indigo chauffé à 150° dans le vide, pesé dans des tubes bouchés, brûlé dans des tubes où l'on a fait passer du gaz oxygène en grand excès, et l'acide carbonique a été recueilli dans trois condenseurs à potasse successifs. Tout tendait donc à exagérer la proportion d'acide carbonique.

Je n'aurais donc, pour le moment, aucun motif de changer la formule que j'ai admise plus haut.

Indigo blanc.

L'indigo blanc n'avait jamais été analysé quand je fis connaître sa composition, il y a quelques années. Depuis lors, les exemples de produits formés par hydrogé-

Digitized by Google

nation se sont multipliés, mais l'indigo blanc n'en demeure pas moins le premier corps organique qui ait été envisagé comme un hydrure par Berthollet, et pour lequel d'ailleurs l'expérience soit venue confirmer cette manière de voir.

Pour obtenir l'indigo blanc destiné aux analyses, j'ai été forcé de mettre en usage une série de précautions faciles à deviner ou à justifier. J'opérais dans un petit tonneau d'environ 100 litres. J'y introduisais $\frac{1}{2}$ kilogramme d'indigo avec la chaux et le sulfate de fer nécessaires, puis je le remplissais d'eau tiède. Le fond supérieur était percé d'un trou assez large pour l'introduction et l'agitation des matières; on bouchait celui-ci avec un bouchon en bois recouvert de papier collé.

Au bout d'un ou deux jours on enlevait le bouchon, et à l'aide d'un siphon rempli d'eau récemment bouillie, on déterminait l'écoulement du liquide. Celui-ci était reçu dans des flacons de trois ou quatre litres pleins d'acide carbonique. Quand le flacon était à peu près plein, on y versait de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, de manière à le remplir tout-à-fait de liquide. On bouchait le flacon et on le plaçait tout de suite dans une cuve pleine d'eau où il se trouvait entièrement submergé.

Dès qu'on a ajouté l'acide chlorhydrique, l'indigo blanc se précipite en gros flocons d'un blanc sale. Laisse-t-on le flacon à l'air, celui-ci pénètre peu à peu, à la faveur de la couche liquide qui occupe l'espace annulaire compris entre le goulot et le bouchon, et l'on voit l'indigo blanc passer peu à peu au vert sale et même au bleu dans la partie supérieure du dépôt.

En plongeant les flacons dans l'eau, cet effet est très-retardé, sans être complétement prévenu. Il suffit de laisser les flacons sous l'eau pendant quelques jours, pour voir apparaître des veines bleues autour du bouchon et sur la partie supérieure des parois du flacon, tant cette transmis-

Digitized by Google

sion de l'oxygène d'une particule d'eau à l'autre est un phénomène irrésistible.

Lorsque l'indigo blanc s'est déposé, il suffit de retirer les flacons, d'en extraire le liquide clair, au moyen d'un large siphon, et de jeter le dépôt sur un filtre. Dès que celui-ci l'a reçu, on place l'entonnoir sous une cloche dans laquelle on maintient un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène. Cette précaution n'est pas rigoureusement indispensable, car l'indigo blanc abandonne si vite l'eau qui le mouille, il se lave si promptement, et si facilement qu'on peut opérer à l'air quand, par un repos de deux ou trois jours, il a pris de la cohésion. En général, pourtant, j'ai opéré dans l'acide carbonique.

Bien entendu que les lavages doivent être faits avec de l'eau longuement bouillie et refroidie bien complétement dans des flacons fermés et immergés sous l'eau. Si on lavait à l'eau chaude, l'oxydation de l'indigo blanc marcherait très-vite, pour peu qu'il rencontrât de l'air.

L'indigo blanc étant lavé et encore humide, on retire le filtre, on l'étale sur une plaque de verre et on le porte dans le vide d'une bonne machine. Quand il est sec, il faut bien se garder de rendre de l'air à la cloche; je l'ai vu plusieurs fois bleuir tout d'un coup en pareil cas: il faut rendre de l'acide carbonique. Une fois qu'un gaz est rentré dans les pores de la poudre, l'élévation de température qui peut en résulter ne se reproduit plus et l'air peut intervenir sans inconvénient prochain.

L'indigo blanc, ainsi préparé, étant exposé à l'air, y bleuit bientôt à la surface; il faut néanmoins plusieurs jours pour que la masse entière soit bleue. La conversion se fait sans que le poids varie sensiblement, ou plutôt il y a perte légère, mais sensible.

Chauffé à l'air, cet indigo blanc passe très-vite au bleu et dégage des vapeurs pourpres. Dans le vide les vapeurs pourpres apparaissent aussi.

Digitized by Google

Autant l'analyse de l'indigo bleu paraît difficile, autant celle de l'indigo blanc semble aisée. La combustion s'opère vite et se termine avec netteté. Il est donc inutile de prolonger des broyages qui auraient rendu les résultats fort incertains.

Si je recommençais ces analyses, je m'arrangerais pour brûler l'indigo blanc dans un courant de gaz, sans faire intervenir aucun broyage; les résultats y gagneraient en certitude.

I. 0,407 indigo blanc ont produit 1,059 acide carbonique et 0,176 eau.

II. 0,302 du même ont donné 0,783 d'acide carbonique et 0,123 d'eau.

Cet indigo laissait par l'incinération 0,015 de cendres.

III. 0,412 de nouvel indigo blanc ont donné 1,085 d'acide carbonique et 0,177 d'eau.

Cet indigo laissait 0,007 de cendres.

	I.	II.	III.
Carbone.....	73,09	72,79	73,31
Hydrogène....	4,87	4,58	4,80

La formule de l'indigo blanc qui résulte de ces analyses ne semble pas douteuse, car on a

C^{32}.....	1224,32	73,03
H^{12}.....	75,00	4,47
Az^2.....	177,02	10,56
O^2.....	200,00	11,94
	1676,34	100,00

Il faut donc en conclure que l'indigo bleu $C^{32}H^{10}Az^2O^2$ prend H^2 pour passer au nouveau type $C^{32}H^{12}Az^2O^2$.

Acide sulfindylique.

J'ai désigné sous ce nom l'acide bleu qu'on obtient en traitant l'indigo par l'acide sulfurique concentré ordinaire.

Digitized by Google

M. Walter Crum, à qui l'on doit une très-exacte analyse de l'indigo bleu, est aussi le chimiste qui, à mon sens, s'est formé les idées les plus nettes de la nature et des propriétés de la combinaison acide que l'indigo forme avec l'acide sulfurique. Ses recherches m'ont beaucoup aidé pour la préparation des produits purs dont j'avais besoin.

Voici les principes qui m'ont guidé dans la marche que j'ai adoptée pour les obtenir. J'ai fait agir sur l'indigo l'acide sulfurique à haute dose, seul moyen d'obtenir des produits simples. L'indigo étant converti en acide sulfindylique, j'ai transformé celui-ci en sulfindylate de potasse, qui est insoluble dans l'eau chargée d'acétate de potasse. Une dissolution de ce sel permet donc d'enlever l'excès d'acide sulfurique et le sulfate de potasse. Comme le sulfindylate de potasse est insoluble dans l'alcool, ce liquide le débarrasse à son tour de l'acétate de potasse qui l'humecte.

Quelques détails feront comprendre néanmoins ce que cette préparation a de long et de pénible, et l'on ne s'étonnera pas que je n'aie pas poussé bien loin mes études sur ces corps.

La première série d'analyses avait surtout pour objet de me familiariser avec la matière et les procédés, aussi ai-je négligé une purification par l'alcool qu'il faut toujours faire subir à l'indigo pour l'avoir tout-à-fait pur; mais cette précaution a été constamment observée ensuite.

Je me suis procuré l'indigo dont j'avais besoin en traitant 1 kilog. d'indigo par la chaux et le sulfate de fer, comme on a coutume de le faire pour la cuve au vitriol. J'ai mis les trois matières dans un tonneau, que j'ai rempli d'eau chaude, et qui est demeuré clos pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, j'ai décanté la liqueur claire, je l'ai rendue acide par une forte addition d'acide chlorhydrique, et j'ai abandonné à l'air le précipité en caillots blancs verdâtres, qui s'y est produit sur-le-champ. La liqueur trouble était renfermée dans des terrines, et quand

Digitized by Google

j'ai voulu quelques jours après recueillir le dépôt qui s'y était formé, j'ai reconnu avec surprise que l'oxydation de l'indigo blanc était loin d'être parfaitement accomplie. J'ai conçu dès lors l'espoir de me procurer, à l'aide des précautions convenables, la quantité d'indigo blanc nécessaire aux analyses rapportées plus haut.

C'est à l'aide de cet indigo précipité, lavé à l'eau chaude, et parfaitement séché, que je me suis procuré la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique. Par les lavages et la dessiccation, il était entièrement passé à l'état bleu.

En faisant usage, même d'acide sulfurique récemment concentré par l'ébullition, il faut bien plus de 8 parties d'acide pour 1 d'indigo, quoiqu'on emploie ordinairement cette proportion, si l'on veut éviter la formation de l'acide pourpre qui se produit en même temps que l'acide bleu. Chaque partie d'indigo exige 15 parties d'acide sulfurique concentré, pour donner une dissolution complétement bleue et vraiment exempte de l'acide pourpre. Observons, du reste, qu'à cause de l'impureté de l'indigo du commerce, le rapport de 1 : 8 qu'on observe généralement dans les ateliers de teinture se change en effet à peu près dans celui de 1 : 15, quand il est question d'indigo pur.

L'indigo et l'acide étant mis ensemble dans un flacon à l'émeri, celui-ci demeure plongé pendant trois jours dans un bain maintenu à la température de 50 à 60°. Quand on pousse la chaleur plus loin, on s'expose à voir apparaître du gaz sulfureux, ce qu'il faut éviter; car, en cas d'altération de l'indigo, nous ignorons quels sont les produits qui peuvent en résulter.

La dissolution étant parfaite, je l'étends d'eau et je filtre. La matière pourpre demeurerait sur le filtre, s'il s'en était formé; mais quand on observe les précautions que je viens d'indiquer, il ne reste absolument aucun résidu.

Dans la liqueur limpide j'ajoute alors une dissolution concentrée d'acétate de potasse pur. Il se forme un préci-

Digitized by Google

pité subit de sulfate de potasse et de sulfindylate de potasse. Je verse le tout sur une feuille de papier à filtrer étendue sur une toile, et je laisse égoutter pendant vingt-quatre heures. La liqueur qui passe doit être claire et à peu près sans couleur.

Il faut ramasser le dépôt, le délayer dans une dissolution concentrée d'acétate de potasse et répéter la filtration. On dissout ainsi tout le sulfate de potasse qui s'était déposé avec le sulfindylate; mais ce dernier reste imprégné d'une liqueur qui contient du sulfate de potasse en dissolution. Pour l'éliminer entièrement, il faut délayer la matière qui est restée sur la toile à la seconde filtration dans une nouvelle dose de dissolution d'acétate de potasse et filtrer une troisième fois. Ordinairement les réactifs accusaient à peine des traces de sulfate dans le traitement, mais j'en ai toujours fait néanmoins un quatrième avec les mêmes précautions.

Ces lavages se font très-bien en broyant le précipité avec la dissolution d'acétate de potasse dans une grande capsule de manière à rendre la masse parfaitement homogène. Quand elle n'offre plus aucun grumeau, on la délaye avec la totalité du liquide, et l'on jette le tout sur la toile. J'ai rarement été forcé d'attendre plus de vingt-quatre heures pour reprendre le précipité. Il faut saisir l'instant où il se laisse aisément ramasser avec un couteau ou une carte; car s'il est trop liquide, il est encore très-impur, et s'il est trop sec, il est difficile ou impossible de le détacher du papier sans emporter des fragments de la feuille elle-même.

Quand le sulfate de potasse est entièrement enlevé, il faut se débarrasser de l'acétate de potasse, ce qu'il est facile de faire à l'aide de l'alcool du commerce.

On délaye donc le précipité dans de l'alcool à 36° et l'on filtre. La matière étant bien égouttée, je la fais sécher au bain-marie. Elle n'est pas encore pure; mais en la réduisant en poudre et la lavant à l'alcool sur un filtre, tant que

Digitized by Google

celui-ci dissout quelque trace appréciable de matière saline, on arrive à la dépouiller d'acétate de potasse avec promptitude et sans perte.

Il ne reste plus alors qu'à dessécher la matière, d'abord à 100°, et enfin dans le vide ou à l'étuve à une température plus élevée; elle est prête pour l'analyse.

Quand on parvient au terme de ce long traitement, et que, pour prix de quelques semaines d'un travail qui exige une attention si constante, on obtient à peine quelques grammes de produit, on est désagréablement surpris. Il en est pourtant ainsi, et le désappointement est d'autant plus réel que la matière humide foisonnait beaucoup; tandis qu'une fois desséchée, elle se réduit à rien, pour ainsi dire. J'ai eu besoin, je l'avoue, d'être soutenu par l'espoir de résoudre une question importante pour me décider à recommencer cette préparation nombre de fois, comme il était nécessaire.

A. Voici les résultats que j'ai obtenus dans la première série de mes analyses.

I. Pour déterminer l'acide sulfurique, on a pris 0,778 de sel desséché à 180° dans le vide, et on l'a brûlé au moyen de 5 grammes de nitre et 5 grammes de carbonate de soude. Le résidu traité convenablement a fourni 0,760 de sulfate de baryte rougi, qui représentent 33,5 p. 100 d'acide sulfurique.

II. Pour doser le sulfate de potasse, on a calciné la matière dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'elle fût charbonnée. Le résidu, arrosé d'acide sulfurique, a été soumis à une nouvelle calcination, jusqu'à ce que le sulfate de potasse restant fût à la fois incolore et neutre. Tous les chimistes savent que cette opération, quoique très-simple, est néanmoins fort délicate, à cause de la tendance du sulfate de potasse à grimper le long des parois du creuset, et de la facilité avec laquelle il est transformé en sulfure par les gaz carburés. J'ai donc pris les plus minutieuses précautions,

Digitized by Google

et j'ai toujours terminé l'expérience en exposant le creuset à une forte chaleur, après l'avoir placé dans un creuset plus grand.

0,357 du sel précédent, ont fourni 0,122 de sulfate neutre de potasse, soit 34,2 p. 100;

0,449 ont donné 0,149 de sulfate, soit 33,2 p. 100;

0,367 ont produit 0,130 de sulfate, soit 35,4 p. 100.

III. Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par les moyens ordinaires.

0,427 matière ont donné 0,086 eau et 0,614 acide carbonique.

En résumé, on a donc obtenu

Carbone.....	39,7		
Hydrogène.....	2,2		
Sulfate de potasse.....	34,2	33,2	35,4
Acide sulfurique.....	33,5		

Il est probable que cette série d'analyses qui manque de correction, comme on va le voir, se trouve surtout en faute par suite de quelques négligences dans les lavages de la matière.

B. Pour écarter toute cause d'erreur, je préparai de nouveaux produits au moyen d'un indigo, qui après avoir été précipité avait été épuisé à l'eau, puis à l'alcool bouillant qui lui enlève, comme on sait, une résine rouge, dont l'indigo précédent n'avait point été débarrassé. En outre, lorsque le lavage du sulfindylate qu'il avait fourni par l'acétate de potasse parut complet, je fis dissoudre le sulfindylate dans de l'eau bouillante et je le précipitai au moyen du refroidissement et d'une forte addition d'acétate de potasse. Le reste du traitement demeura le même. Cette dernière précaution avait pour objet d'enlever quelques portions de sulfate de potasse qui auraient pu rester cachées au milieu des grumeaux que le sel forme, et qui se délayent assez mal dans la dissolution d'acétate de potasse.

Digitized by Google

I. 0,392 de ce nouveau sel desséché à 200° dans le vide, donnèrent 0,135 de sulfate de potasse.

II. 0,368 du même fournirent 0,571 eau et 0,017 acide carbonique ; ce qui produit pour 100

Carbone.....	38,8
Hydrogène.....	2,1
Sulfate de potasse...	34,4

C. Un produit préparé par l'indigo parfaitement purifié au moyen de l'alcool servit à une troisième série d'analyses. Par surcroît de précaution, au lieu de porter les tubes renfermant la matière à analyser dans le vide au milieu d'un petit bain d'huile chauffé, on fit usage d'un bain de sable, afin d'être bien assuré que la vapeur d'huile n'était pour rien dans les résultats de l'analyse.

I. 0,420 donnent 0,142 sulfate de potasse.

II. 0,376 donnent 0,523 acide carbonique et 0,072 eau.

C'est-à-dire, en ramenant en centièmes,

Carbone.....	38,5
Hydrogène.....	2,1
Sulfate de potasse...	33,8

D. Comme je me suis aperçu que la poudre absorbait un peu de vapeur aqueuse malgré la précaution toujours observée de faire les pesées rapidement, j'ai pris le parti de peser la poudre pendant qu'elle était chaude encore.

III. 0,400 matière pesée sèche et chaude donnent 0,138 de sulfate de potasse fondu.

IV. 0,250 de la même produisent 0,482 d'acide carbonique et 0,062 d'eau.

V. 0,400 *id.* laissent 0,1385 sulfate de potasse.

VI. 0,400 *id.* produisent 0,565 acide carb. et 0,082 eau.

VII. Enfin, pour mettre hors de doute la proportion de sulfate de potasse, j'ai réuni ce qui me restait du produit qu'avait fourni la deuxième série d'analyses, à celui que

Digitized by Google

m'avaient laissé les essais précédents, et j'ai déterminé le sulfate laissé par une quantité de matière assez grande pour qu'une différence même très-faible fût susceptible d'être aperçue.

1,252 matière mélangée ont laissé 0,437 sulfate de potasse; quoique le sel eût été fortement chauffé, on lui a fait subir une nouvelle calcination, et l'on a trouvé qu'il pesait encore 0,437, comme avant. Dissous dans un peu d'eau, il s'est montré exactement neutre et il n'a pas bruni une solution faible de nitrate d'argent, ce qui prouve qu'il était bien exempt de sulfure.

En résumé on a donc eu

	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Carbone.....	»	38,1	»	39,08	»
Hydrogène.....	»	1,9	»	2,02	»
Sulfate de potasse....	34,5	»	34,6	»	34,9

Les résultats obtenus dans ces diverses expériences sont réunis dans le tableau suivant :

	A.	B.	C.	D.
Carbone.....	39,7	38,8	38,5	38,6
Hydrogène.....	2,2	2,1	2,1	1,9
Sulfate de potasse.	34,2	34,4	33,8	34,9
Acide sulfurique..	16,7	15,8	15,5	16,0
Azote.....	5,6	5,6	5,6	5,6
Oxygène.....	1,6	3,3	4,5	3,0
	100,0	100,0	100,0	100,0

Nul doute que si l'on avait affaire à des produits régulièrement cristallisés, les analyses fussent mieux d'accord; et pourtant on verra qu'elles conduisent à la formule suivante :

C^{32}.....	1224,32	38,94
H^{8}.....	50,00	1,59
Az^{2}.....	177,02	5,63
O.....	100,00	3,12
SO^{3}	501,16	15,94
SO^{3}, KO.....	1091,07	34,78
	3143,57	100,00

Digitized by Google

Le sulfindylate de baryte a été l'objet de quelques essais qui avaient pour but de vérifier l'exactitude des conclusions auxquelles on était conduit par l'analyse du sel de potasse. Pour se procurer le sel de baryte, il faut dissoudre dans une grande quantité d'eau distillée bouillante du sulfindylate de potasse pur, y ajouter un excès de chlorure de barium, filtrer la liqueur bouillante et laver le filtre à l'eau bouillante. Le sulfindylate de baryte qui se forme est assez soluble à chaud pour que les liqueurs qui passent à travers le filtre soient fortement colorées. Mais il est peu soluble à froid, de sorte que du jour au lendemain ces liqueurs se prennent en une sorte de gelée. En les filtrant de nouveau, elles fournissent le sel de baryte.

Mais il m'a été impossible d'obtenir un sel de baryte exempt de sel de potasse, ce qui a jeté l'incertitude sur les résultats.

I. Sur un premier produit, j'ai trouvé que 0,503 de matière laissaient 0,205 de sulfate de baryte ;

0,504 du même ont donné 0,208 de sulfate de baryte.

II. Sur une nouvelle dose de sel on a obtenu pour 0,687 de matière 0,277 de sulfate de baryte ;

0,534 de la même ont donné 0,215 de sulfate de baryte.

Le sulfate de baryte obtenu renfermait une assez forte proportion de sulfate de potasse.

III. 0,472 d'un nouveau produit ont donné 0,194 de sulfate de baryte;

0,457 du même ont produit 0,590 acide carbonique et 0,080 eau.

En résumé, on a donc eu par ces expériences :

	I.		II.	III.
Carbone.....	»	»	»	35,7
Hydrogène.....	»	»	»	1,9
Sulfate de baryte.	40,7	41,2	40,3	41,5

Si l'on admet que ce sel soit composé comme celui de po-

Digitized by Google

tasse, on aura les résultats suivants :

C^{32}	1224,3	34,9
H^8	50,0	1,4
O	100,0	2,8
Az^2	177,0	5,1
SO^3	501,1	14,3
SO^3, BaO	1458,0	41,5
	3510,4	100,0

Les formules du sulfindylate de potasse et du sulfindylate de baryte ont été calculées avec le poids atomique du carbone de M. Berzélius. On a admis que l'indigo perd H^2O pour former l'acide sulfindylique. On trouve, en effet, par l'analyse, trop de carbone et trop de sulfate de potasse ou de baryte, si l'on n'admet pas cette perte d'eau.

En adoptant le nouveau poids atomique du carbone, la formule $C^{32}H^{10}Az^2$, $SO^3 + SO^3RO$ se rapprocherait un peu plus du résultat de l'analyse; mais pourtant l'excès de carbone et l'excès de sulfate seraient toujours tels, que la perte d'eau demeure très-probable, dans la formation de l'acide bleu.

Acide sulfopurpurique.

L'acide sulfopurpurique dont j'ai fait d'abord l'analyse était resté sur le filtre dans les préparations de sulfate d'indigo pour lesquelles on avait employé 8 à 10 parties d'acide sulfurique seulement pour une d'indigo pur. Après avoir laissé le produit pourpre s'égoutter complétement, je l'ai lavé avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pur, jusqu'à ce que les lavages qui étaient incolores fussent bien exempts d'acide sulfurique. Alors je l'ai réuni, je l'ai séché, puis je l'ai réduit en poudre fine.

La dessiccation de ce corps demande beaucoup de soin. Si on ne la pousse pas jusqu'à 180° elle demeure incomplète; et pourtant vers 200° ou à peine au-delà de ce terme, il

Digitized by Google

commence à s'altérer. Je me suis servi d'un creuset plein d'huile chauffé à 200°, où je plaçais un petit tube contenant l'acide sulfopurpurique réduit en poudre, et je portais le tout dans le vide sec.

I. 0,379 de matière ont donné 0,742 d'acide carbonique et 0,104 d'eau ;

II. 0,407 ont fourni 0,806 acide carb. et 0,113 eau.

III. 0,405 du même produit ont donné 0,283 de sulfate de baryte. La matière avait été brûlée par le nitre et le carbonate de soude ; etc.

IV. Ces résultats ont besoin d'une légère correction, car 0,200 de la même matière ont laissé 0,002 de cendres. Il est difficile d'éviter en effet que l'acide sulfopurpurique ne soit souillé de quelque combinaison de l'acide lui-même avec la chaux ou quelque autre base.

Ces expériences conduisent aux résultats suivants :

Carbone.....	54,7	55,4
Hydrogène.....	3,0	3,0
Acide sulfurique..	24,2	24,2

qui se représentent par la formule suivante :

C^{64}.....	2448,6	56,5
H^{20}.....	125,0	2,9
Az^{4}.....	354,0	8,1
O^{4}.....	400,0	9,4
$2SO^{3}$.....	1002,3	23,1
	4329,9	100,0

Le sulfopurpurate de potasse s'obtient en dissolvant l'acide sulfopurpurique dans l'eau, et ajoutant de l'acétate de potasse au liquide. Il se précipite des flocons pourpres qui peuvent être lavés d'abord au moyen d'une dissolution d'acétate de potasse, enfin à l'aide de l'alcool.

I. 0,594 ont laissé par la combustion 0,127 de sulfate de potasse dans lequel on a reconnu la présence d'un peu de sulfate de chaux.

Digitized by Google

D'après la formule adoptée plus haut pour l'acide sulfopurpurique, 100 parties de sulfopurpurate de potasse devraient laisser 22,2 de sulfate de potasse pour résidu. L'expérience n'en a donné que 21,4.

Néanmoins, il est probable que la formule est exacte, et qu'une analyse ultérieure viendra la confirmer. Elle indiquerait, comme on voit, que l'atome d'indigo $C^{32}H^{10}Az^2O^2$ prend un état isomérique $C^{64}H^{20}Az^4O^4$ pour constituer l'acide sulfopurpurique.

Sauf les restrictions exigées par l'époque à laquelle les analyses précédentes ont été exécutées, il résulterait de leur comparaison que l'indigo bleu serait représenté par

$$C^{32}\,H^{10}\,Az^2\,O^2,$$

composition qui pourrait se dédoubler en

$$C^{28}\,H^{10}\,O^2,\ C^4Az^2;$$

ce qui rend l'indigo isomère du cyanure de benzoïle; circonstance qui pourra expliquer quelques-unes des réactions de ce corps.

Du reste si l'indigo, par sa manière de se comporter avec l'acide sulfurique, se rattache aux corps qui se groupent autour des alcools, par sa manière d'agir avec l'hydrogène il semble se rapprocher bien davantage du benzoïle lui-même.

En effet, l'indigo blanc, par son action sur les alcalis, par la manière dont il perd et reprend l'hydrogène, rentre tout-à-fait dans les idées que nous avons sur le groupe qui se compose de

l'aldéhyde	$C^8\,H^6\,O^2,\ H^2$
l'essence d'amandes ..	$C^{28}H^{10}O^2,\ H^2$
l'essence de cannelles..	$C^{36}H^{14}O^2,\ H^2$
l'indigo blanc.....	$C^{32}H^{10}Az^2\,O^2,\ H^2$

et de son côté l'indigo bleu correspondrait aux corps sui-

Digitized by Google

vants:

Acétyle (*)....	$C^8 H^6 O^2$
Benzoïle.....	$C^{28} H^{10} O^2$
Cinnamyle....	$C^{36} H^{14} O^2$
Indigo bleu....	$C^{32} H^{10} Az^2 O^2$

Ces rapprochements paraîtront plus fondés encore, si l'on remarque les nouveaux rapports que l'isatine de M. Laurent vient établir entre le benzoïle et l'indigo; on a en effet

$C^{32} H^{10} Az^2 O^2$	indigo bleu.....	$C^{28} H^{10} O^2$	benzoïle,
$C^{32} H^{10} Az^2 O^2, H^2$	indigo blanc.....	$C^{28} H^{10} O^2, H^2$	essence d'amandes,
$C^{28} H^{10} Az^2 O^4$	isatine.....	$C^{28} H^{10} O^4$	salicyle,
		$C^{28} H^{10} O^4, H^2$	hydrure de salicyle.

Tout porte donc à croire que l'indigo bleu représente l'un de ces radicaux hypothétiques admis par les chimistes dans l'essence d'amandes amères, dans l'essence de cannelles, et que j'admets depuis longtemps dans l'aldéhyde par analogie. Non pas que je veuille prétendre que ces radicaux existent dans les corps dont il s'agit, mais ce sont là des formules propres à indiquer des changements de type faciles et justifiés par l'expérience.

L'indigo serait-il réellement d'ailleurs un corps appartenant au même type que le benzoïle? Rien ne s'y oppose; mais alors, au lieu de le représenter comme un cyanure de benzoïle, en écrivant $C^{28} H^{10} O^2$, $C^4 Az^2$, peut-être faudrait-il écrire $\begin{matrix} C^{28} H^8 O^2, H^2 \\ C^4 Az^2 \end{matrix}$, 1 équivalent d'hydrogène dans le benzoïle lui-même étant remplacé par 1 équivalent de cyanogène.

Quelle que soit, du reste, l'opinion qu'on se fera pour le moment sur la formule rationnelle de l'indigo, il demeure

(*) M. Liebig a donné le nom d'acétyle au radical hypothétique $C^8 H^6$. Ce radical correspond à l'amide $Az^2 H^4$ comme
$C^8 H^6, H^2$ correspond à l'ammoniaque $A^2 H^4, H^2$, et comme
$C^8 H^6, H^4$ correspond à l'ammonium.. $Az^2 H^4, H^4$. Ce dernier corps peut donner, par substitution, le véritable acétyle $C^8 H^6 O^2$, qui correspond au benzoïle, etc. C'est cet acétyle dont on veut parler ici.

Digitized by Google

évident que les recherches des chimistes qui depuis peu se sont livrés à son étude, ne tarderont pas à la mettre entièrement hors de doute.

La conversion de l'indigo en anilyne par M. Fritsche, en isatine par M. Laurent, et en acide valérianique par M. Gerhardt, sont des faits qui promettent une solution prochaine aux questions qu'on peut se poser touchant la nature intime de l'indigo ou relativement aux procédés qui permettront d'en produire artificiellement par des transformations de la nature de celles que les chimistes ont si souvent mises à profit.

Acide anilique.

C'est sous ce nom que je désigne l'acide indigotique, et il est facile de voir, par la composition que l'analyse lui assigne, que cet acide n'est pas représenté par de l'indigo oxygéné, comme semblerait l'exprimer l'ancienne dénomination.

L'acide anilique, tel que je l'ai soumis à l'analyse, était d'une blancheur presque parfaite, et par conséquent aussi pur que possible. Il provenait de l'action de l'acide nitrique sur l'indigo, et il avait été purifié par des cristallisations répétées et par sa conversion en sel de plomb.

A l'époque où mes analyses ont été exécutées, on regardait comme exactes celles de M. Buff, qui n'admettait pas l'existence de l'hydrogène dans l'acide anilique.

I. 0,583 acide anilique ont fourni 0,986 acide carbonique et 0,147 eau.

Dans cette expérience, on a voulu mettre bien hors de doute l'existence de l'hydrogène dans l'acide anilique. En conséquence, l'acide a été chauffé à 170° dans le vide avant de le peser. En outre, quand le tube a été prêt pour l'analyse, on l'a chauffé à 100°, et l'on y a fait le vide douze fois.

0,508 du même acide ont donné $32^{c.c.},5$ d'azote à 13°,5 et 0,764, le gaz étant humide.

Digitized by Google

II. 0,837 du même acide, desséché à 180° dans le vide, ont donné 1,398 d'acide carbonique et 0,201 d'eau.

III. 0,793 d'un autre produit, desséché à 140° dans le vide, ont donné 1,322 d'acide et 0,202 d'eau.

Ces analyses donnent en définitive

	I.	II.	III.
Carbone.....	46,79	46,21	46,12
Hydrogène....	2,79	2,66	2,82
Azote.....	7,78	7,78	7,78
Oxygène.....	42,64	43,35	43,28
	100,00	100,00	100,00

Ces résultats conduisent à la formule suivante :

C^{28}.....	1071,28	46,40
H^{10}.....	62,50	2,70
Az^2.....	177,02	7,66
O^{10}.....	1000,00	43,24
	2310,80	100,00

qui se représente nécessairement par $C^{26}H^8Az^2O^9, H^2O$, comme vont le prouver les recherches faites sur les combinaisons que l'acide anilique forme avec l'ammoniaque ou l'oxyde d'argent.

Mais avant de les rapporter, je ferai connaître une série d'analyses de l'acide pur postérieure à celles qu'on vient de rapporter, et exécutées dans le but de vérifier la composition que les précédentes indiquent, et qui avait été mise en doute. Je me suis servi pour celles-ci du même acide qui avait été employé dans les premières, et j'en ai obtenu les mêmes résultats, pour le carbone et l'hydrogène; car je n'ai pas cru nécessaire de déterminer l'azote de nouveau.

I. 0,473 acide anilique chauffé à 170° dans le vide, ont donné 0,784 acide carbonique et 0,130 eau;

II. 0,260 d'un autre échantillon ont fourni 0,431 d'acide carbonique et 0,072 d'eau ;

Digitized by Google

III. 0,760 du produit employé pour la première analyse, ont formé 1,266 d'acide carbonique et 0,197 d'eau.

Ces nouvelles analyses donnent les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	45,9	45,9	46,1
Hydrogène....	3,0	3,0	2,9

Elles confirment donc les précédentes.

Anilate d'ammoniaque. — Ce sel, fort bien cristallisé et très-beau, s'obtient sans peine en sursaturant l'acide anilique par l'ammoniaque, et abandonnant les liqueurs chaudes et saturées au refroidissement ou à l'évaporation spontanée. On l'obtient ainsi en belles aiguilles dorées ou orangées, d'une composition très-constante.

I. 0,301 anilate d'ammoniaque séché à 130° dans le vide ont fourni 0,455 d'acide carbonique et 0,112 d'eau.

II. 0,404 *idem* ont produit 0,618 acide carbonique et 0,150 d'eau.

III. 0,429 *idem* ont donné 0,655 acide carbonique et 0,155 d'eau.

0,431 du même ont produit 50 cent. cub. d'azote humide à 12° et 0,756.

	I.	II.	III.
Carbone.....	41,8	42,3	42,2
Hydrogène....	4,1	4,1	4,0
Azote.....	»	»	13,7
Oxygène.....	»	»	40,1

Ces résultats conduisent à la formule suivante :

C^{28}.....	1071,28	42,4
H^{16}.....	100,00	3,9
Az^{4}.....	354,04	14,0
O^{10}.....	1000,00	39,7
	2525,32	100,0

qui se traduit en celle-ci : $C^{28}H^{8}O^{9}$, $Az^{2}H^{6}N^{2}O$.

Digitized by Google

Anilate d'argent. — On l'obtient facilement en décomposant le nitrate d'argent par l'anilate d'ammoniaque. La composition constante de ce sel très-bien cristallisé vient confirmer les précédentes.

I. 0,343 d'anilate d'argent ont donné 0,126 d'argent.

II. 0,518 d'un nouveau sel ont laissé 0,1905 d'argent après avoir été desséchés à 140° dans le vide ;

0,604 du même produit ont produit 0,638 d'acide carbonique et 0,085 d'eau.

Ces expériences conduisent aux résultats qui suivent :

Argent.....	36,73	36,58
Carbone.....	29,22	»
Hydrogène.....	1,56	»

Or, d'après la formule de l'acide anilique, on aurait :

C^{28}.....	1071,28	29,35
H^{8}.....	50,00	1,37
Az^{2}.....	177,02	4,85
O^{10}.....	1000,00	27,40
Ag.....	1351,60	37,03
	3649,90	100,00

Anilate de plomb. — En versant de l'anilate de potasse dans une dissolution chaude de plomb, il se forme un précipité cristallin très-volumineux, d'un jaune pâle, qui augmente beaucoup par le refroidissement. Il est très-soluble dans l'eau chaude et se dissout aussi à froid.

C'est un sel neutre, qui renferme, d'après M. Buff,

			Expérience.
1 at. acide anilique....	2198	»	»
1 at. oxyde de plomb..	1395	37,6	37,4
1 at. eau.....	112	»	»
	3705		

On l'obtient aussi en traitant l'acide anilique par le carbonate de plomb.

Digitized by Google

Anilate de plomb bibasique. — Quand on traite le sel précédent à chaud par l'ammoniaque liquide, on obtient une poudre jaune foncée très-fine et tout-à-fait insoluble; c'est le sel bibasique, qui renferme, d'après M. Buff,

			Expérience.
1 at. acide anilique...	2198	»	»
2 at. oxyde de plomb..	2790	55,9	56
	4988		

J'ai fait moi-même une analyse de ce sel très-facile à obtenir pur. 0,371 de matière ont donné 0,279 de sulfate de plomb; ce qui représente 55,3 d'oxyde pour 100 de sel.

Anilate de plomb sesquibasique. — M. Buff a obtenu ce sel en versant dans une dissolution bouillante d'anilate de potasse, du nitrate neutre de plomb. Le mélange laisse déposer au bout de quelques instants des aiguilles très-fines d'un jaune foncé, insolubles dans l'eau. Ce sel renferme

			Expérience.
2 at. acide anilique....	4396	»	»
3 at. oxyde de plomb...	4185	48,8	50
	8581		

Acide picrique.

C'est sous ce nom que j'ai désigné l'acide carbazotique, à une époque où rien n'indiquait encore sa constitution intime, quoique toutes ses propriétés rendissent manifeste la présence d'un composé oxygéné de l'azote dans sa composition.

L'acide picrique dont je fis l'analyse provenait de l'action de l'acide nitrique sur l'indigo. Le désaccord qui existait entre mon analyse et celle de M. Liebig m'engagea à recommencer mes expériences sur de nouveaux produits; j'en obtins les mêmes résultats.

Plus tard, M. Piria reconnut qu'en traitant la salicine par l'acide nitrique on obtient une belle cristallisation d'un acide incolore qui au premier abord lui parut nouveau, mais

Digitized by Google

qui fut reconnu, par les propriétés et l'analyse, pour être identique avec l'acide picrique. De tous les moyens qui permettent de se procurer cet acide, le plus rapide et le plus productif de beaucoup, réside dans le traitement de la salicine par l'acide nitrique.

On sait que M. Piria a reconnu également la formation de l'acide picrique dans le traitement de l'hydrure de salicyle par l'acide nitrique. On verra que M. Delalande en avait aussi formé facilement, dans ses recherches sur la coumarine. Les relations entre ces divers corps sont faciles à saisir, en partant des analyses suivantes :

I. 1,205 acide picrique fondu ont donné 1,400 acide carbonique et 0,152 eau;

0,423 du même produit ont fourni 66$^{c.c.}$ d'azote à 13°,5 et 0,764; le gaz étant humide.

II. 0,870 d'un autre acide ont donné 1,005 d'acide carbonique et 0,105 d'eau.

III. 0,472 d'un troisième produit ont fourni 0,540 acide carbonique et 0,068 eau.

En résumé, on a donc obtenu

	I.	II.	III.
Carbone.....	32,1	31,95	31,6
Hydrogène...	1,4	1,34	1,6
Azote.....	18,5	18,50	18,5
Oxygène.....	48,0	48,21	48,3
	100,0	100,00	100,0

résultats qui conduisent à la formule suivante :

C^{24}.....	918,24	31,8
H^{6}.....	37,50	1,2
Az^{6}.....	531,12	18,4
O^{14}.....	1400,00	48,6
	2886,86	100,0

Cette formule se représente par $C^{24}\,H^{4}\,Az^{6}\,O^{13}$, $H^{2}\,O$.

Digitized by Google

Picrate d'ammoniaque. — Obtenu en faisant cristalliser des dissolutions d'acide picrique saturées par l'ammoniaque.

I. 0,400 de picrate d'ammoniaque ont produit 0,421 d'acide carbonique et 0,094 d'eau; le sel avait été desséché à 120°;

0,300 du même ont donné 55$^{c.c.}$ d'azote sec à 0° et 0,76.

II. 0,277 d'un nouveau sel ont fourni 0,293 acide carbonique et 0,070 eau.

IV. 0,500 d'un échantillon très-bien cristallisé ont donné 0,535 acide carbonique et 0,117 eau.

Tous ces résultats ramenés en centièmes, on aurait

	I.	II.	III.
Carbone.....	29,1	29,2	29,6
Hydrogène....	2,6	2,8	2,4
Azote.....	23,2	23,2	23,2
Oxygène.....	45,1	44,8	44,8
	100,0	100,0	100,0

Ces résultats se représentent nécessairement par les nombres suivants :

C^{24}.....	918,2	29,6
H^{12}.....	75,0	2,4
Az^{8}.....	708,0	22,8
O^{14}.....	1400,0	45,2
	3101,2	100,0

Picrate d'argent, résultant de la double décomposition du picrate d'ammoniaque par le nitrate d'argent, les liqueurs étant concentrées.

I. 0,412 de picrate d'argent ont produit 0,174 de chlorure d'argent;

0,305 du même sel ont donné 0,236 d'acide carbonique et 0,031 d'eau.

II. La proportion d'hydrogène étant très-faible, et l'a-

Digitized by Google

nalyse précédente pouvant laisser des doutes à cause de la petite quantité de matière employée, on en a fait une autre sur un produit nouveau.

0,803 de matière ont donné 0,618 d'acide carbonique et 0,062 d'eau.

Ces résultats indiquent

	I.	II.
Carbone.....	21,4	21,3
Hydrogène.....	1,1	0,85
Argent.....	31,8	»

Le picrate d'argent est donc formé de

C^{24}.....	918,2	21,7
Az^{6}.....	531,1	12,5
H^{4}.....	25,0	0,6
O^{14}.....	1400,0	33,3
Ag.....	1351,6	31,9
	4225,9	100,0

Picrate de potasse. — J'ai obtenu ce sel en belles aiguilles douées de toutes les propriétés que leur assigne M. Liebig. Cependant, il s'est présenté une légère différence dans nos analyses; et tandis qu'il n'y a trouvé que 16,2 de potasse p. 100, j'en ai obtenu 17 environ. Comme M. Liebig a dosé la potasse à l'état de chlorure de potassium, on peut supposer qu'une partie de ce corps s'est perdue par volatilisation.

I. 0,360 de picrate de potasse ont produit 0,279 de sulfate.

II. 0,500 carbazotate de potasse ont donné 0,051 eau et 0,483 acide carbonique; la combustion étant faite avec addition d'oxyde d'antimoine.

Le même sel a donné 16,7 pour 100 de potasse; ce qui

Digitized by Google

ferait en centièmes :

		Calcul.	Expér.
C^{24}.....	917,2	26,4	26,7
Az^6.....	531,1	»	»
H^6.....	37,4	1,0	1,1
O^{14}.....	1400,0	»	»
KO.....	589,9	16,9	16,7 à 17,1
	3475,6		

Picrate de baryte. — D'après les expériences de M. Liebig, le sel neutre de baryte qu'il a obtenu semble formé de

1 at. acide picrique...	2774
1 at. baryte.....	956
6 at. eau.....	675
	4405

Ce sel perdrait à peu près 4 atomes d'eau par la dessiccation à 100°. Je ne l'ai pas étudié, mais il a fait, dans mon laboratoire, l'objet de quelques expériences de M. Piria, qui lui ont indiqué des anomalies au sujet du nombre d'équivalents d'eau que le sel perd à 100°. Il serait à désirer que M. Piria, dont la haute habileté est si bien appréciée de tous les chimistes, fît connaître ses expériences à ce sujet.

Mes analyses ne laissaient donc aucun doute sur la composition de l'acide picrique; mais sa constitution demeurait ignorée. La découverte de la matière que M. Laurent a nommée hydrate de phényle est venue la mettre parfaitement en évidence, en montrant que l'acide picrique $\begin{matrix} C^{24}H^4O, H^2O \\ 3Az^2O^4 \end{matrix}$ dérive, par substitution, de $C^{24}H^{10}O, H^2O$. Cette formule rationnelle jettera beaucoup de lumière sur la constitution encore obscure de la salicine, et de quelques corps plus importants encore dans la discussion des théories de la chimie organique.

Digitized by Google

Mémoire sur le développement de l'électricité statique pendant le contact des corps;

Par M. E. PÉCLET.

Volta, pour expliquer les effets de la pile, avait admis que, dans le contact des métaux, il existait une force électro-motrice en vertu de laquelle chaque métal prenait une tension électrique de signe contraire, et que les corps non métalliques interposés ne jouaient d'autre rôle que celui de conducteur. Volta avait cherché à démontrer le principe de la production de l'électricité par le seul fait du contact au moyen de deux séries d'expériences : 1° en chargeant un condensateur par des lames métalliques qu'il tenait à la main ; 2° en chargeant le même appareil au moyen de deux disques métalliques qu'on appliquait l'un sur l'autre, et qu'on mettait ensuite en contact avec les plateaux du condensateur.

Depuis, on a fait à la théorie de Volta des objections qui l'ont renversée ; mais la théorie purement chimique qu'on y a substituée est loin d'être elle-même à l'abri de toute objection, et d'avoir la netteté et la précision désirables. C'est pour cette raison que j'ai étudié de nouveau cette question.

Avant d'exposer mes nouvelles expériences, je dirai quelques mots sur les appareils dont je me suis servi, et sur les précautions minutieuses qu'exigent ces sortes d'expériences.

Je ne me suis servi que de plusieurs condensateurs simples et du condensateur multiplicateur. Ces instruments sont formés de plateaux de glace dépolie, usés les uns sur les autres ; les feuilles d'or ont été appliquées sans enduit, en humectant légèrement la surface du verre avec l'haleine ; les couches de vernis ont été usées avec du papier à l'émeri, de manière que les surfaces extérieures soient bien planes, et que les plateaux, par la pression de l'air, adhèrent fortement : je me suis assuré que l'effet de cette adhérence est complétement nul. On rendait au vernis son brillant naturel par une ou deux nouvelles couches sur les-

Digitized by Google

quelles on ne passait point le papier à l'émeri. Comme il arrive souvent que, par un léger frottement ou par toute autre cause, les couches de vernis renferment de l'électricité adhérente, qui produit dans les feuilles d'or une tension de signe variable quand on touche à la fois les deux plateaux avec les mains, les expériences n'ont été faites que quand cette circonstance n'existait pas, et toujours les expériences ont été répétées en touchant successivement le plateau supérieur et le plateau inférieur avec les mêmes corps. Pour le condensateur à trois plateaux, on observait de même si l'on obtenait une déviation avec les doigts seuls : dans ce cas, on attendait que l'électricité retenue par le vernis fût dissipée; et dans tous les cas, les expériences ont été faites successivement en touchant avec le corps le premier, le deuxième et le troisième plateau. Toujours les expériences ont été répétées un grand nombre de fois, et l'on a pris l'effet moyen. Les métaux ont toujours été nettoyés au moment de s'en servir avec du papier à l'émeri, et les doigts étaient lavés et essuyés, afin qu'ils ne renfermassent aucune trace des corps qu'ils avaient touchés : les différents métaux étaient placés dans des boîtes séparées, afin qu'ils ne fussent pas en contact entre eux.

Les cloches des condensateurs à deux et à trois plateaux renferment des vases pleins de chlorure de calcium destiné à maintenir une dessiccation complète de l'air et de la surface intérieure du verre; cette précaution est indispensable pour faire les expériences quand l'air n'est pas très-sec. Quand l'air est sec, les feuilles d'or, par une séparation brusque des plateaux, sont chassées au-delà de la divergence correspondante à la charge électrique, et reviennent immédiatement sans oscillations sensibles à cette divergence, qui diminue ensuite lentement par la perte de l'électricité : on peut alors facilement la mesurer; mais quand l'air extérieur est très-humide, il est plus difficile de distinguer l'écart correspondant à la charge, parce que la vitesse avec laquelle les feuilles d'or reviennent à cet écart diffère moins de celle qui résulte de la perte de l'électricité.

Tous les condensateurs simples dont je me suis servi étaient assez sensibles pour produire, dans les temps les plus humides, une divergence de 15 à 20° par le contact d'une lame de zinc que l'on tient à la main.

Digitized by Google

J'ai reconnu que dans tous les instruments dont je me suis servi, la divergence des feuilles d'or était sensiblement proportionnelle à la charge, à peu près jusqu'à 25°; au-delà, les déviations croissent plus rapidement, parce que les feuilles d'or se rapprochent des armatures. J'ai constaté cette uniformité de deux manières : 1° avec le condensateur multiplicateur : jusqu'à 25° les divergences sont proportionnelles au nombre des contacts; 2° au moyen des tensions produites par les piles. On sait que les tensions sont proportionnelles au nombre des éléments, et j'ai bien constaté que, jusqu'à 25°, les divergences sont aussi proportionnelles au nombre des éléments. Je rapporterai seulement une seule expérience faite en plaçant sur le plateau supérieur une pile fer et cuivre formée avec de petits disques de 15 millimètres de diamètre, et des rondelles de peau de chamois dans leur état ordinaire; avec 1, 2, 3, 4, 5 et 6 éléments, les déviations ont été de 7°, 15°, 21°, 29°, 39° et 50°.

Cette proportionnalité est une chose très-importante, car elle m'a permis de comparer des résultats obtenus à des époques différentes, lorsque je connaissais l'effet produit par un même corps dans ces différentes circonstances.

Dans toutes mes expériences, je n'ai eu pour objet que l'électricité statique développée par le contact : je ne me suis point occupé des courants produits quand le circuit est fermé; je n'ai même point employé le sens des courants pour déterminer le signe de l'électricité développée sur les corps en contact, parce que les courants ne peuvent pas être considérés comme les conséquences nécessaires des phénomènes de tension produits isolément à chaque contact.

Je dois prévenir que, par le mot de contact, j'entends le fait même, sans aucune supposition sur l'origine de l'électricité développée.

Voici maintenant les faits que j'ai constatés :

1°. Lorsqu'on touche le plateau supérieur d'un condensateur simple avec un métal qu'on tient à la main, et le plateau inférieur avec le doigt après la séparation des plateaux, on observe presque toujours une certaine divergence entre les feuilles d'or. Cette divergence est indépendante de la forme de la masse et de l'étendue du corps; un fragment de zinc d'une grosseur seulement suffisante pour être pris dans les doigts produit le même effet qu'une masse de plusieurs kilo-

Digitized by Google

grammes et qu'une feuille de 2 mètres carrés de surface. L'effet produit est aussi indépendant du nombre des points de contact; on obtient le même effet avec une lame mince qui touche le plateau du condensateur par un point, ou qui est étalée sur sa surface. L'effet produit est encore le même quand le métal reste en contact permanent sur le plateau supérieur sous une pression quelconque, ou qu'on l'en sépare après un frottement de glissement ou de roulement, quelles que soient l'étendue de la surface de contact, la pression et la vitesse. La chaleur ne paraît pas avoir non plus d'influence sensible sur ces phénomènes; car, en touchant le plateau supérieur du condensateur avec des tubes de zinc et de cuivre fermés par un bout, et successivement remplis de glace et d'eau bouillante, on obtient sensiblement les mêmes déviations.

2°. Lorsqu'on touche le plateau supérieur avec des fils métalliques soudés bout à bout, l'effet produit est le même que si le métal touché était directement en contact avec le plateau. Le charbon bien cuit se comporte comme un métal.

3°. Lorsqu'on tient avec les doigts, et par l'intermédiaire d'une lame de baudruche, un métal quelconque, l'effet est le même que si le métal était touché directement. Le papier et les cuirs tannés, dans leur état ordinaire, donnent des effets de même signe, mais plus petits; ces effets décroissent à mesure que le nombre des lames augmente, mais suivant une loi beaucoup plus lente. Par exemple, une lame de zinc, tenue à la main, produisait une déviation de 20°; avec une feuille de papier, 18°; avec 20, 15°; avec 40, 12°. Avec un cuir la déviation était de 15°; avec 10, elle était réduite seulement à 8°.

4°. Lorsqu'on place la baudruche, le papier ou le cuir sur le plateau du condensateur, et qu'on touche la membrane avec une lame d'un seul métal tenue à la main, on n'obtient aucun effet. Si la lame est formée de deux métaux soudés bout à bout ou seulement en contact, l'effet est égal à la différence des effets qu'on obtiendrait en touchant directement le plateau avec chaque métal tenu à la main. Lorsqu'on place une feuille de papier ou un cuir non mouillés sur le plateau supérieur du condensateur, et qu'on les fait communiquer avec le plateau inférieur par une lame métallique tenue par un manche isolant, on obtient

Digitized by Google

un effet plus petit que quand on touche le plateau avec la lame métallique tenue à la main. L'effet diminue aussi avec l'accroissement d'épaisseur, mais suivant une loi très-lente : avec un cuir de chamois et une lame de zinc, l'effet était 19° ; avec 14, il était réduit à 18° ; avec une bande de $0^m,27$ de longueur, il était réduit à 14° ; avec une bande de $1^m,40$, il était réduit à 8°.

5°. Lorsque des fils métalliques de même diamètre sont réunis bout à bout, et qu'on tient dans les doigts les extrémités voisines des points de contact, en touchant un des plateaux du condensateur par une extrémité quelconque, on obtient le même effet, et la déviation est sensiblement égale à la moyenne des déviations qui seraient produites séparément par chaque métal.

Lorsqu'on soude des lames métalliques égales autour d'un point, sous un angle très-petit et dans le même plan, de manière à former un faisceau analogue à celui des côtes d'un éventail ouvert, en touchant simultanément plusieurs lames avec les doigts, de manière que les surfaces de contact avec chaque lame diffèrent peu, et le plateau supérieur du condensateur avec la soudure commune, la déviation produite est sensiblement égale à la demi-somme des déviations qui seraient produites séparément par chaque métal. Si l'on soude de la même manière un fil de zinc et plusieurs fils de platine de mêmes dimensions, la déviation produite en touchant avec les doigts le fil de zinc et un ou deux fils de platine est égale à la moitié ou au tiers de celle qu'on obtient en touchant le fil de zinc seul.

Les résultats que je viens d'énoncer ne se vérifient qu'autant que les lames et les fils métalliques ont les mêmes dimensions. Quand ils ont des dimensions différentes, et que les surfaces de contact avec les doigts diffèrent beaucoup, la déviation qu'on obtient par un contact simultané se rapproche de celle qui serait produite par le contact de la lame qui a la plus grande section, ou la plus petite longueur, ou qui est touchée par les doigts sur une plus grande étendue.

La loi des contacts simultanés de plusieurs métaux paraît d'abord singulière, mais il est facile de s'en rendre compte. En effet, supposons que l'on emploie deux métaux qui, en agissant séparément, produiraient les tensions a et b, la charge du plateau ne sera constante que quand l'élec-

Digitized by Google

tricité qui sera fournie par l'un des corps sera égale à celle qui s'écoulera par l'autre. Ainsi, en désignant par x cette tension, on aura

$$a - x = x - b,$$

d'où

$$x = \tfrac{1}{2}(a + b).$$

De même, si l'on avait m métaux produisant séparément les tensions décroissantes

$$a,\ b,\ c,\ d, \ldots,\ p,$$

on aurait

$$a - x = x - b + x - c + \ldots x - p,$$

d'où

$$x = \frac{1}{m}(a + b + c + \ldots p).$$

Mais cette formule suppose nécessairement que les quantités d'électricité fournies par les différentes lames métalliques sont égales, et qu'elles ont la même conductibilité; s'il n'en était pas ainsi, il est évident que la tension produite par leur contact simultané devrait se rapprocher de celle qui correspond à la lame qui produit le plus d'électricité ou qui a la plus grande conductibilité.

6°. Lorsqu'on emploie une lame d'un seul métal, l'effet qu'on obtient varie avec la nature du liquide dont on a mouillé les doigts. Le tableau suivant renferme les résultats obtenus au moyen du condensateur ordinaire. Les dissolutions acides renfermaient $\frac{1}{50}$ d'acide concentré, la dissolution de potasse $\frac{1}{20}$ de potasse pure. C'est toujours le plateau supérieur qui a été touché par le métal, et le signe est relatif à l'électricité des feuilles d'or.

Digitized by Google

	Zinc.	Mercure.	Plomb.	Étain.	Fer.	Antimoine.	Bismuth.	Cuivre.	Nickel.	Argent.	Platine.	Or.	Charbon.	Peroxyde de manganèse.
Eau pure.....	+26	26	+17,5	+15	+11,5	+ 8,7	+ 7,5	+ 7,5	+10	»	»	»	»	—15
Acide sulfurique étendu.	+27	+27	+14	+16	+13	+ 7	+ 4	+ 2,5	+ 3	»	— 6	— 4	— 3	—20
Acide nitrique étendu...	+26	+21	+13	+12	+ 8	+ 1	+ 1	»	+ 0,5	— 2	— 4	— 4	— 3	—21
Acide chlorhydrique....	26	+20	+13	+12	+11	+ 5	+ 5	+ 5	+ 6	— 3	— 2	— 0,5	— 4	—21
Eau régale.....	+27	+16	+15	»	+12	+ 6	+ 3	+ 3	+ 4	— 2	— 4	— 4	— 4	—19
Dissolution de potasse...	+30	+28	+24	+28	+19,5	+21,5	+17	—11,5	+10	+ 3,5	+ 5	+ 5	+ 4	— 7
Ammoniaque.....	+38	+26	+22	+22	+15	+16	+10,5	+11,5	+ 8	+ 3,5	+ 4	+ 4	+ 3	— 4
Sulfhydrate de potasse...	+30	+35	17,5	+24	+17,5	+20	+18	+22,5	+20	+22,5	+17	+17	+15	+ 5
Dissolution de sel marin.	+25	+22	+14	+15	+15	+ 7	+ 6	+ 6	+ 6	+ 2,5	»	— 4	— 2	—13
Alcool.....	+26	+22	+13,5	+13,5	+ 6,5	+ 7	+ 4	+ 5	+ 3	»	»	»	»	—9,15
Huile d'olive	+35	+12,5	+20	+ 0	+ 9	+10	+ 7,5	+ 7,5	+ 5	»	»	»	»	—10
Huile de naphte.....	+24	+12,5	13,5	+14,5	+10	+ 7,5	+ 9	+ 3,5	+ 4,5	»	»	»	»	—11

Digitized by Google

J'ai cherché à compléter ce tableau pour le platine et l'argent en contact avec l'eau pure, au moyen du condensateur multiplicateur; j'ai trouvé que les effets de ces deux métaux par rapport à l'or étaient sensiblement représentés par 0,6 pour l'argent et 0,5 pour le platine. En employant de la plombagine, j'ai bien constaté que l'effet produit était négatif avec tous les acides et positif avec les alcalis; pour les premiers les déviations ont varié de 5° à 9°, et pour les derniers de 2° à 3°. Les fragments d'un même morceau ont toujours donné des effets de même signe, mais non identiques; c'est pourquoi je n'ai pas mis ces résultats dans le tableau précédent.

Il résulte de ce tableau que la potasse et l'ammoniaque produisent plus d'effet que les dissolutions acides, et que pour l'argent, le platine et l'or, les effets sont de signe contraire. Ces faits ont été vérifiés directement en touchant simultanément les deux plateaux du condensateur par deux lames du même métal, tenues, l'une par les doigts mouillés d'eau acidulée par l'acide sulfurique, l'autre par les doigts mouillés d'ammoniaque, et en mettant le métal mouillé d'acide successivement en contact avec le plateau supérieur et le plateau inférieur.

Tous ces résultats ont été confirmés par des expériences faites avec le condensateur multiplicateur; pour presque tous les métaux, après dix contacts, les déviations ont toujours dépassé 50°. Dans les expériences faites avec un même métal, on a touché métalliquement tantôt le premier et le deuxième plateau, tantôt le deuxième et le troisième, en mettant en contact successivement avec le même plateau le métal tenu par les doigts mouillés d'acide et d'alcali. Le signe de l'électricité qui faisait diverger les lames d'or a toujours été celui qui devait résulter du tableau précédent.

Dans ces dernières expériences l'effet ne peut pas provenir du contact des métaux, puisque c'est le même métal qui est en contact avec les deux plateaux; il ne peut résulter que du contact des liquides avec les métaux ou avec le corps qui forme le reste du circuit, ou de ces deux causes réunies.

7°. Dans toutes les expériences que je viens de décrire on peut remplacer les mains par un fil d'or soutenu par deux manches isolants; on place la lame métallique sur le plateau du condensateur; au-dessus une lame de baudruche

Digitized by Google

ou de papier imbibé de la liqueur sur laquelle on veut opérer, et l'on établit, au moyen du fil d'or, la communication entre la lame humide et le plateau inférieur. On peut se servir d'un fil de cuivre ou de tout autre métal terminé par des lames d'or. En tenant le fil avec les mains, l'effet est le même que quand il est soutenu par des manches isolants, parce que les mains touchant le même métal, tout est symétrique par rapport aux deux plateaux. On obtient aussi le même effet en prenant dans chaque main un fil d'or avec lequel on touche la lame humide et le plateau inférieur. On peut aussi employer des creusets remplis de différents liquides qu'on place sur le plateau supérieur du condensateur, et l'on fait communiquer le liquide avec le plateau inférieur au moyen d'un fil d'or ou de platine. On peut enfin fixer deux lames ou deux fils métalliques à un morceau de peau mouillée de différents liquides, et avec des manches isolants on met les extrémités libres des fils ou des lames en contact avec les plateaux. Par tous ces différents modes d'expérience on obtient les mêmes résultats que par l'intermédiaire des doigts. Ainsi, pour charger le condensateur, il faut établir une communication entre les deux plateaux par un arc métallique interrompu par un corps liquide ou une substance humide placée entre deux métaux de nature différente.

8°. En employant un quelconque de ces différents modes d'expérience, un même métal et une même dissolution acide, alcaline ou saline, l'effet produit est sensiblement indépendant du degré de concentration de la liqueur, ainsi que de l'énergie de l'action chimique, quand cette action existe.

En introduisant, dans une capsule de zinc placée sur le plateau du condensateur, successivement de l'eau de Seine, de l'eau faiblement acidulée, assez fortement pour produire une action chimique très-puissante, et enfin de l'acide sulfurique concentré, et établissant la communication au moyen d'une mèche d'amiante mouillée d'acide étendu, les moyennes de vingt-quatre expériences successives n'ont pas différé de 1 degré sur 31; en faisant chauffer l'acide de manière à produire une action extrêmement vive, la déviation a encore été sensiblement la même; une capsule de fer a donné les mêmes résultats.

9°. Tous ces phénomènes peuvent provenir ou du contact

Digitized by Google

des métaux entre eux, ou du contact des métaux et des liquides, ou du contact des liquides entre eux, ou à la fois de ces trois causes. Par le mot contact j'entends, comme je l'ai déjà dit, le fait même, sans préjuger le rôle que peut jouer l'action chimique qui l'accompagne dans un grand nombre de cas. Pour étudier séparément l'influence de ces différentes circonstances, j'ai employé des disques métalliques garnis de manches isolants, au moyen desquels on pouvait mettre les disques en contact, les séparer et toucher avec eux les deux plateaux du condensateur. En réitérant les contacts on accumulait l'électricité qui s'était développée sur les disques; il n'y avait point d'effet résultant de leur contact avec les plateaux du condensateur, parce que des masses isolées ne chargent pas cet instrument.

J'ai d'abord employé deux disques de cuivre et de zinc de 8 centimètres de diamètre, dont les surfaces n'étaient ni bien planes, ni parfaitement polies. Dans une série d'expériences, après 10, 20, 30, 40 contacts, les déviations ont été de 10°, 20°, 25°, 30°; en augmentant le nombre des contacts, la déviation a augmenté jusqu'à la limite d'écart, qui, dans l'instrument dont je me suis servi, était à peu près de 100°; par des temps secs la déviation a souvent été portée à plus de 60° après 40 contacts. Une plaque de zinc tenue à la main, immédiatement après les expériences citées d'abord, produisait une déviation de 20°. Ces expériences, répétées un grand nombre de fois par des temps secs et humides, ont toujours donné les mêmes résultats; seulement il fallait plus ou moins de contacts pour obtenir la limite de déviation.

La pression ou le frottement qui précèdent la séparation normale sont sans influence ou diminuent l'effet produit.

Lorsque les disques, au lieu d'être séparés normalement, le sont en glissant l'un sur l'autre, on n'obtient jamais rien. Il en est de même quand les disques ne se touchent que par un point et que les faces voisines forment un angle sensible. C'est une chose singulière que le frottement, objection si souvent reproduite aux expériences que je viens de rapporter, soit sans influence ou diminue l'effet quand la séparation est normale et s'oppose à tout développement d'électricité quand la séparation est tangentielle.

En diminuant les surfaces des disques qui sont mises en contact apparent, on diminue l'effet : par exemple, les dis-

Digitized by Google

ques étant mis en contact apparent sur toute leur surface, après 10 contacts l'effet a été de 23 degrés; en n'établissant le contact que sur la moitié, l'effet a été réduit à 10°, et à 4° en n'établissant le contact que sur un quart à peu près.

Quand les disques sont parfaitement plans, ce qu'on reconnaît facilement à la résistance qu'on éprouve à leur séparation, on n'obtient jamais rien, du moins je n'ai jamais pu produire la moindre déviation avec des disques de 8 centimètres de diamètre qui avaient été travaillés avec soin au tour du lapidaire; mais en usant à la main les surfaces avec du papier à l'émeri, j'ai fini par leur faire produire un effet sensible et qui a augmenté à mesure que je déformais davantage les surfaces. Après dix contacts, les disques non planés donnaient 22° et les autres seulement 12. Je ne doute pas que si j'avais continué à déformer les surfaces, les effets ne fussent devenus identiques. Il ne faut pas cependant que les surfaces des disques soient trop gauches: des plaques de cuivre et de zinc non planées donnent des effets sensibles, mais qui augmentent quand elles sont dressées de manière à être sensiblement planes. Toutes ces expériences démontrent que les disques en contact se comportent comme des condensateurs à air : aussi nous verrons plus loin qu'on obtient les mêmes résultats en couvrant les surfaces libres des disques avec des couches de vernis et établissant un contact métallique entre eux, au moyen d'un fil métallique isolé.

En employant des disques d'autres métaux, j'ai obtenu des résultats analogues, mais toujours des déviations plus petites après le même nombre de contacts, qu'avec des disques de zinc et de cuivre. La liste des métaux rangés de manière que chacun soit positif avec les suivants et négatif avec ceux qui précèdent, m'a paru être la suivante: zinc, plomb, étain, bismuth, antimoine, fer, cuivre, or. Mais je me propose de revenir sur ces expériences, en employant des disques d'un plus grand diamètre.

10°. Dans les expériences que je viens de décrire, les deux métaux étaient en contact immédiat; mais en couvrant de plusieurs couches de vernis les surfaces libres des disques, on pouvait, au moyen de manches isolants, établir la communication par un arc métallique quelconque. En opérant ainsi, j'ai reconnu, sur toutes les combinaisons de disques, que la nature de l'arc métallique était sans in-

Digitized by Google

fluence, et que, pour tous, l'effet produit était de même nature que si les disques étaient nus. Comme c'était un fait important à constater, j'ai multiplié les expériences. Avec de larges disques de zinc et de cuivre, après 5 contacts, la déviation était toujours de 15°, que l'arc fût en platine, en cuivre, en zinc, en plomb, ou formé d'un assemblage de fils métalliques quelconques. Ainsi, l'on doit admettre que quand plusieurs métaux sont en contact, les métaux extrêmes prennent des tensions électriques de signes contraires entièrement indépendantes des métaux intermédiaires. Cette loi est due à Volta, mais il l'avait déduite d'expériences qu'il avait mal interprétées.

Lorsque l'arc métallique renferme un liquide communiquant à deux lames métalliques de même nature, l'effet produit est encore le même que si l'arc était tout métallique.

Ce dernier fait explique, d'une manière très-simple, les expériences faites par M. Peltier, d'où il avait conclu que les métaux cohercent inégalement les deux électricités. Si l'on forme un condensateur avec deux plateaux, l'un en zinc, l'autre en cuivre, chacun d'eux garni d'un fil de platine; en faisant communiquer ces fils avec les deux branches d'un tube de verre ayant la forme d'un siphon renversé dont les branches renferment, l'une une dissolution acide, l'autre une dissolution alcaline, séparées par de l'argile humide, le condensateur se charge plus quand le zinc communique avec la dissolution acide que quand il communique avec la dissolution alcaline; d'où M. Peltier avait conclu que le zinc coherce plus l'électricité positive que l'électricité négative. Mais il faut remarquer que, dans cette expérience, il y a d'abord un arc de communication entre les deux métaux, et que par cela seul le zinc se charge d'électricité positive, et, par conséquent, que l'effet total est égal à la somme ou à la différence des effets partiels résultant de la communication des deux plateaux et de l'électricité développée, ou au contact des liquides et des fils de platine ou des liquides entre eux, suivant que ces deux effets seront de même signe ou de signes contraires.

11°. Pour observer la différence des effets produits lorsque les métaux sont en communication par un arc métallique humide ou liquide, j'ai employé les disques cou-

Digitized by Google

verts de vernis. Voici le résultat que j'ai obtenu, avec un plateau de zinc de 16 cent. de diamètre placé sur le plateau inférieur doré du condensateur : en établissant la communication des deux plateaux avec les mains, la déviation a été + 20° ; en établissant la communication avec un arc métallique quelconque, la déviation a toujours été — 3. En prenant deux plateaux de même dimension, l'un en cuivre, l'autre en zinc, vernis et garnis de manches isolants, que l'on mettait d'abord en contact par les surfaces vernies, établissant communication avec les doigts, puis faisant communiquer chacun d'eux après leur séparation avec les plateaux dorés du condensateur ; après 3 contacts la déviation a été de + 55°, et elle a été de — 8° quand la communication était établie par un arc métallique. Ainsi il y a changement de signe et accroissement de tension dans l'électricité produite par le plateau de zinc quand on passe de la communication par un arc métallique à la communication par un arc humide.

Pour éviter toute objection, il fallait démontrer que les résultats obtenus ne provenaient pas d'une certaine quantité d'électricité retenue sur les surfaces vernies des disques. J'ai d'abord répété l'expérience plusieurs fois en renouvelant les couches de vernis des plateaux et en variant le nombre de ces couches dans des limites très-étendues, tantôt en mettant le même nombre sur les deux plateaux, tantôt en mettant des nombres différents sur chacun d'eux, et j'ai toujours obtenu les mêmes résultats. Mais, en étudiant dans la charge du condensateur l'influence de l'électricité retenue à la surface d'un des plateaux, j'ai pu démontrer rigoureusement que la charge négative résultant de la communication métallique des deux plateaux de zinc et de cuivre ne pouvait pas provenir d'une certaine quantité d'électricité combinée.

En effet, quand on frotte avec un morceau de drap la surface vernie du plateau supérieur du condensateur doré, la charge qu'on obtient en établissant la communication avec les doigts est tantôt positive, tantôt négative, suivant que l'épaisseur de la couche de vernis du plateau supérieur est plus grande ou plus petite que celle du plateau inférieur : c'est un fait que j'ai constaté par un grand nombre d'expériences. L'explication en est d'ailleurs bien simple : l'électricité libre agit simultanément pour charger positivement les deux plateaux ; la charge est alors la différence

Digitized by Google

des effets produits sur chacun d'eux, charge qui est positive ou négative, suivant que l'épaisseur de la couche de vernis du plateau supérieur est plus grande ou plus petite que celle du plateau inférieur. Cela posé, en donnant à la couche de vernis du plateau de zinc une grande épaisseur, l'électricité négative qui pourrait s'y trouver tendrait à produire une charge positive dans les feuilles d'or, et par conséquent ne tendrait qu'à diminuer la charge négative observée. J'ai vérifié directement cette conclusion, en frottant le vernis du plateau de zinc avec un morceau de laine, et établissant la communication avec un fil de platine; la divergence des feuilles d'or a diminué et a fini par changer de signe. On ne peut pas non plus supposer que l'effet observé provient d'une certaine quantité d'électricité retenue par le vernis du plateau de cuivre, car en posant ce plateau sur le plateau inférieur doré du condensateur ordinaire, la séparation, après la communication par un fil de platine, ne produit point d'effet sensible.

On pourrait supposer que les effets observés proviennent d'une certaine quantité d'électricité combinée avec la surface de vernis en contact avec le métal; mais il faudrait que cette quantité dépendît de la nature du métal, qu'elle fût plus grande pour le zinc que pour le cuivre et l'or, et il serait difficile d'en comprendre l'origine: on ne pourrait pas admettre qu'elle provient du contact du vernis à l'état liquide avec le métal, car elle serait positive. D'ailleurs le fait bien constaté de la production de l'électricité par le contact des disques non vernis, ne permet pas d'adopter cette supposition.

En opérant avec des disques d'étain, de plomb, de fer, de bismuth et de cuivre, j'ai toujours obtenu des résultats de même nature : toujours accroissement de tension et changement de signe quand on passait de la communication métallique à la communication par un liquide; et tous ces métaux étaient négatifs par rapport à l'or avec un liquide, et positifs par un arc métallique. La plupart de ces dernières expériences ont été faites avec des disques ayant seulement 8 centimètres de diamètre, et j'ai employé deux modes différents d'opération: 1° je prenais deux disques par leurs manches isolants, je les appliquais l'un contre l'autre, et, après les avoir mis en communication par un arc métallique ou par les doigts, je les séparais, et chacun d'eux était mis en contact avec un des deux plateaux du

Digitized by Google

condensateur ordinaire; 2° je plaçais un seul disque sur le second plateau du condensateur multiplicateur, j'établissais la communication du disque et du second plateau par un arc métallique ou avec les doigts, je soulevais le disque en touchant le plateau inférieur, et je répétais un certain nombre de fois ce système d'opération.

Quand les couches de vernis n'étaient pas anciennes, ces dernières expériences ont souvent présenté des anomalies qui provenaient de l'électricité retenue par le vernis. Les disques de verre sur lesquels j'avais collé des feuilles minces d'étain ou de plomb sont restés souvent pendant cinq à six jours chargés d'électricité négative: je présume que le verre est pour beaucoup dans cette circonstance. Les disques larges entièrement métalliques, bien plans, ont toujours donné, peu de temps après qu'ils avaient été vernis, des résultats qui n'ont plus varié.

D'après cela, lorsque deux plaques métalliques sont séparées par un liquide, l'effet observé doit être considéré comme la somme ou la différence des effets produits par le contact de chaque métal et du liquide: la somme si le liquide prend avec les deux métaux des tensions de signes contraires, la différence quand les tensions sont de même signe.

Il résulte de là une conséquence importante pour la théorie de la pile. Volta avait admis que l'électricité de la pile provenait uniquement du contact des métaux, et que les liquides ne servaient que de conducteurs; alors l'élément efficace était formé des deux métaux en contact. Mais comme il résulte des expériences que nous venons de rapporter que la tension de l'électricité développée par le contact des métaux et des liquides est beaucoup plus grande que celle qui résulte du contact des métaux entre eux, l'élément efficace de la pile est formé de deux plaques de métaux différents, séparées par un liquide. Les métaux, par leur contact, ne jouent presque que le rôle de conducteurs, et par conséquent les plaques métalliques extrêmes sont sans influence, comme je m'en suis assuré par de nombreuses expériences; on peut les supprimer, et l'extrémité zinc devient le pôle négatif.

12°. Lorsque les plaques métalliques sont en communication par un arc formé de différents liquides conducteurs, l'effet ne dépend que des liquides qui touchent les plaques, il est entièrement indépendant du nombre et de la nature des liquides intermédiaires. Ainsi, en prenant quatre go-

Digitized by Google

dets de porcelaine, les deux extrêmes pleins d'eau pure, les deux intermédiaires remplis, l'un d'une dissolution d'acide sulfurique étendu, l'autre d'une dissolution de potasse caustique; en faisant communiquer les liquides des godets intermédiaires par une mèche de coton imbibée d'acide, chacun de ces derniers avec les godets extrêmes par des mèches de coton trempées dans l'eau, le plateau inférieur doré du condensateur et le plateau supérieur en zinc avec les godets pleins d'eau par les doigts, ou des mèches de coton mouillées, on obtient le même effet que quand on fait communiquer directement les deux plateaux avec les doigts, quels que soient la nature et le degré de concentration des liquides renfermés dans les deux godets intermédiaires; l'effet n'est pas changé non plus en mettant trois ou quatre godets intermédiaires renfermant différentes dissolutions salines acides ou alcalines.

Lorsque les plateaux du condensateur sont tous les deux dorés, et qu'on emploie des fils métalliques de même nature ou des mèches de coton imbibées des mêmes liquides pour établir la communication entre les godets pleins d'eau et les plateaux du condensateur, jamais par leur séparation on n'obtient la moindre trace de déviation entre les feuilles d'or, quels que soient le nombre et la nature des liquides intermédiaires. Il en est de même quand les godets extrêmes renferment un liquide conducteur quelconque, le même pour tous les deux.

Lorsqu'on mouille les deux pouces, l'un avec une dissolution acide, l'autre avec une dissolution alcaline, qu'on les met en contact et qu'on établit la communication des deux plateaux d'un condensateur bien sensible avec les deux index, on n'obtient jamais aucune déviation. Cette loi est analogue à celle de Volta pour un arc formé de différents métaux (n° 11).

Il résulte de toutes les expériences qui précèdent, qu'il y a développement d'électricité dans le contact des métaux entre eux et avec les liquides ; que, par un contact métallique, tous les métaux sont positifs par rapport à l'or; que, par une communication par un liquide, la tension est beaucoup plus grande et en général de signe contraire. Alors quand on touche le plateau d'un condensateur avec un métal qu'on tient à la main, et l'autre plateau avec le doigt, il y a développement d'électricité au contact des deux métaux et au contact des doigts avec chacun d'eux, et l'effet observé

Digitized by Google

est la somme de ces trois effets partiels. Mais comme les effets produits par le contact des métaux et des liquides sont beaucoup plus grands que ceux qui résultent des métaux entre eux, l'effet produit est presque uniquement le résultat du contact du métal et de l'or avec les doigts.

13°. Dans tout ce qui précède, le mot contact, si souvent employé, n'a été pris, comme j'ai eu soin de le dire, que pour désigner le fait. Il s'agit maintenant d'examiner si l'électricité statique développée dans le contact des métaux entre eux et des métaux avec les liquides, résulte du fait même du contact ou d'une action chimique. C'est une question maintenant vivement controversée et que tout le monde s'accorde à regarder comme très-obscure.

Occupons-nous d'abord du développement de l'électricité par le contact des métaux entre eux, sans l'intervention de corps liquides.

14°. Les résultats des expériences de Volta sur l'électricité développée par le contact des disques métalliques isolés ont été expliqués, 1° par le frottement ou la pression inévitable des disques ; 2° par l'action chimique du milieu ambiant sur le métal le plus oxydable.

Les expériences que j'ai rapportées précédemment démontrent que la pression et le frottement sont sans influence ou diminuent l'effet produit quand la séparation est normale, et que lorsque les disques sont séparés en glissant l'un sur l'autre on n'obtient jamais rien ; ainsi cette première explication n'est point admissible : passons à la seconde. En 1829 M. Pfaff a publié des expériences qui la réfutent complétement. M. Pfaff avait placé sous une cloche où l'on pouvait faire le vide et qu'on pouvait remplir de différents gaz, un condensateur à feuilles d'or dont les deux plateaux étaient l'un en cuivre l'autre en zinc, deux boîtes à cuir servaient, l'une à établir un contact métallique entre les plateaux, l'autre à les séparer ; en opérant dans l'air atmosphérique, l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, l'hydrogène, l'hydrogène carboné, secs ou humides, les résultats ont toujours été les mêmes.

M. de la Rive a répondu à ces expériences que l'effet observé pouvait provenir de la pression exercée sur la couche mince de vernis des deux plateaux, et qu'il était d'ailleurs impossible d'avoir la certitude qu'il ne restait pas de traces d'humidité dans les gaz desséchés. La première supposition de M. de la Rive doit être écartée, car on ne comprend pas

Digitized by Google

d'où viendrait cette électricité, et d'ailleurs l'expérience démontre qu'il ne se produit point d'électricité par la pression de deux plateaux vernis formés d'un même métal. Quant à la seconde, M. de la Rive a cru l'appuyer par l'expérience suivante : un condensateur était formé d'un plateau de zinc garni d'un fil de platine et verni sur toute l'étendue de sa surface, et d'un plateau de cuivre verni seulement sur la surface libre ; en faisant communiquer métalliquement les deux plateaux, il y avait une déviation, mais elle diminuait à mesure qu'on augmentait le nombre des couches de vernis du plateau de zinc. M. de la Rive pense que cette diminution d'effet provient de ce que le contact du zinc et de l'air n'est pas intercepté complétement par des couches de vernis, mais d'autant plus qu'elles sont plus nombreuses. Mais la continuité de la surface du vernis quand les couches sont en nombre suffisant, ne permet pas d'admettre la supposition de M. de la Rive. D'ailleurs il est bien évident que la force condensante de l'appareil devant diminuer à mesure que le nombre des couches de vernis augmentait, par conséquent les effets produits devaient diminuer et finir par s'éteindre complétement.

Pour éviter toute objection, j'ai fait les expériences d'une manière qui permet d'augmenter presque indéfiniment le nombre des couches de vernis. J'ai pris deux disques, l'un en cuivre, l'autre en zinc, de 6 pouces de diamètre, parfaitement plans, soutenus par de longs manches de verre et garnis à la circonférence d'un fil de platine. Les deux plateaux ont d'abord été recouverts sur toutes les surfaces métalliques, et sur plusieurs centimètres des manches isolants, de 5 à 6 couches de vernis ; alors les disques ont été mis en contact, on a fait toucher les fils de platine, on a séparé normalement les disques, et les fils de platine de chacun d'eux ont été mis en contact avec les plateaux dorés d'un condensateur ordinaire. Après un certain nombre de contacts j'ai obtenu une grande divergence ; en portant jusqu'à 36 le nombre des couches de vernis pour 10, 15, 20 et 25 contacts, les déviations ont été de 25°, 34°, 42° et 52° ; après 50 couches de vernis la déviation pour 10 contacts a encore été de 12°. Je ne doute point que je n'aie pu augmenter presque indéfiniment le nombre des couches de vernis, et qu'en augmentant le nombre des contacts pour compenser la perte de faculté condensante résultant de l'accroissement d'épaisseur du vernis, je n'eusse toujours obtenu le même

Digitized by Google

résultat. Je m'étais assuré que le plateau de cuivre ne renfermait pas d'électricité combinée, en le plaçant sur le plateau inférieur d'un condensateur doré et établissant un contact métallique; je n'ai jamais observé de trace de tension dans les feuilles d'or. Quant au plateau de zinc, il avait été recouvert d'un plus grand nombre de couches de vernis que le cuivre, et je m'étais assuré, en le frottant avec du drap, que l'électricité négative dont il se charge alors tendait à produire un effet de signe contraire à celui qui était observé.

Tous ces faits ne doivent laisser aucun doute sur l'origine de l'électricité produite par le contact des métaux; mais il est un fait auquel il me paraît impossible de rien objecter: quand le zinc est touché par un métal, il perd l'électricité positive, et c'est l'électricité négative qu'il perd quand il l'est par un liquide ou un corps humide; par conséquent on ne peut pas supposer que l'électricité qu'il prend par le contact du cuivre provient de l'humidité de l'air, puisque l'effet serait de signe contraire.

Examinons maintenant le contact des métaux et des liquides. Quand on touche un des plateaux du condensateur avec une lame métallique qu'on tient à la main, les doigts ayant été préalablement lavés avec de l'eau distillée, l'effet produit ne peut venir, comme nous l'avons déjà dit, que du contact de l'or et du métal et du contact des doigts avec les métaux. Or, comme il résulte des expériences faites sur le contact des métaux, que les effets produits sont beaucoup plus petits que ceux qui résultent du contact des métaux avec les liquides, on doit regarder l'effet observé comme étant la différence des effets produits par le contact des métaux avec les doigts. Or, comme on obtient des effets très appréciables avec le platine, et que plusieurs physiciens ont déjà constaté qu'on obtenait aussi de l'électricité avec la plombagine, l'anthracite, le peroxyde de manganèse, substances sur lesquelles l'eau est sans action, on ne peut pas se refuser à admettre que pour ces substances le développement de l'électricité n'est point accompagné d'une action chimique.

Lorsque l'on touche un des plateaux du condensateur avec un métal tenu dans les doigts mouillés avec un liquide quelconque, l'autre plateau étant touché par les doigts dans l'état ordinaire, ou quand on fait communiquer les deux plateaux par un arc formé d'un fil d'or et d'une lame métallique séparés par deux liquides communiquant entre eux,

Digitized by Google

par une mèche d'amiante imbibée de l'un des liquides, l'effet observé doit provenir du contact du métal avec l'or, du contact des deux métaux avec les deux liquides et enfin du contact des deux liquides entre eux. J'ai fait beaucoup d'essais pour combiner les expériences de manière à séparer les effets résultant de l'action des liquides les uns sur les autres, mais je n'ai rien obtenu de satisfaisant, et je doute qu'avec les appareils employés jusqu'ici on puisse y parvenir.

J'avais d'abord été induit en erreur sur le développement de l'électricité par le contact de deux liquides, par une expérience déjà citée. Lorsque l'arc de communication des deux plateaux est formé de deux métaux séparés par deux liquides, en interposant entre les deux liquides un troisième liquide, l'effet reste le même. J'avais pensé d'abord que cette expérience conduisait nécessairement à admettre qu'il n'y avait pas d'électricité développée par le contact des liquides entre eux, car il paraissait impossible d'admettre que l'effet résultant du contact des trois liquides fût toujours égal à celui qui résulte des deux liquides extrêmes. Mais comme l'énoncé de ce fait est exactement celui de la loi que Volta a reconnue par un arc formé de différents métaux, et qu'il est bien démontré qu'il y a dégagement de l'électricité au contact des métaux, il est évident que l'effet observé peut se concilier avec un développement d'électricité au contact des liquides.

Dans l'hypothèse de la préexistence d'une action chimique au développement de l'électricité, on considère les effets de tension qui se produisent dans le cas que nous considérons, quand le métal n'est pas attaqué par la dissolution avec laquelle il est en contact, comme résultant de l'action des deux liquides. Ainsi, quand on tient l'or ou le platine dans les doigts mouillés d'acide ou d'alcali, on considère l'effet produit comme provenant du contact de la dissolution avec les doigts. Mais si les choses se passent réellement ainsi, en opérant avec la même dissolution dans les mêmes circonstances, l'or et le platine devraient toujours produire la même déviation, et c'est ce qui n'est pas; je l'ai reconnu par des expériences répétées un grand nombre de fois. Cette différence résulte d'ailleurs, avec la dernière évidence, d'une expérience faite par M. Becquerel, quoique ce physicien l'ait interprétée d'une manière différente, mais à mon avis inadmissible.

Si l'on place sur le plateau supérieur d'un condensateur

Digitized by Google

un creuset de platine renfermant de l'acide sulfurique étendu, en plongeant dans l'acide une lame d'or pur tenue dans les doigts lavés avec de l'eau distillée, on observe une déviation négative dans les feuilles d'or. J'ai répété cette expérience un grand nombre de fois, et j'ai toujours observé l'effet indiqué. M. Becquerel a expliqué ce résultat par l'action chimique de l'eau qui était restée sur le fil d'or après le lavage, sur l'acide sulfurique étendu d'eau ; mais, pour que cette explication fût exacte, il aurait fallu démontrer d'abord qu'il se dégage de l'électricité par le contact de l'eau et de l'acide, et je ne connais aucune expérience qui établisse ce fait, à moins qu'on ne suppose qu'il n'y a pas d'électricité développée par le contact des acides et de l'eau avec l'or et le platine, ce qui est en question. En outre, l'explication ne pourrait être admise que pour l'électricité qui se produit à la première immersion : l'effet aurait dû diminuer à mesure que le nombre des immersions aurait augmenté, et aucun signe d'électricité n'aurait dû se manifester sur le fil d'or desséché. Mais l'effet est le même quand le fil d'or a été chauffé ou rougi dans la flamme de l'alcool. Ainsi l'effet produit ne peut être attribué qu'à la différence des actions des doigts et de l'eau acidulée sur l'or et le platine.

Il y a encore un grand nombre de faits analogues. On ne connaît pas d'action chimique de l'alcool anhydre sur les métaux, la plupart se conservent dans ce liquide sans altération, et cependant plusieurs produisent de l'électricité par leur contact avec ce liquide. Si l'on prend un tube de verre recourbé en U, rempli d'alcool à 45°, en plongeant une tige métallique dans une des branches, tenant l'autre fermée avec le doigt et touchant un des plateaux du condensateur ordinaire avec l'extrémité de la tige métallique, on n'obtient rien avec l'argent, l'or et le platine, mais on obtient 3° avec le fer, 12° avec le zinc, 10° avec l'étain. Les effets produits ne peuvent pas résulter de l'action de l'alcool sur les doigts, car ils devraient être les mêmes pour tous les métaux, ce qui n'est pas ; ils ne peuvent pas non plus résulter de l'influence de l'humidité de l'air sur la partie de la tige métallique qui est hors du liquide, car si l'on immerge complétement la lame de zinc dans l'alcool, et si on la touche par un fil d'or, d'argent ou de platine communiquant avec un des plateaux du condensateur, on obtient le même effet.

En 1832, M. Payen a constaté, par de nombreuses

Digitized by Google

expériences, qu'une dissolution de soude ou de potasse caustique, qui renferme au moins $\frac{1}{100}$ d'alcali, préserve complétement le fer de l'oxydation; des objets en fer et en acier poli, après un séjour de trois mois dans une dissolution de potasse, avaient conservé leur brillant primitif: M. Payen m'a assuré que les mêmes objets, depuis huit ans, n'avaient pas éprouvé la moindre altération. Les alcalis sont aussi sans action sur l'or et l'argent. Or, en opérant avec une dissolution de potasse comme avec l'alcool, j'ai obtenu avec le fer une déviation de 9°, avec l'or et le platine 4 et 5°, avec l'argent 1°,5, avec le charbon 2°,5. Les effets obtenus ne peuvent pas résulter de l'humidité de l'air sur la partie libre des lames métalliques; car, en immergeant complétement le fer dans la potasse, et établissant la communication du plateau du condensateur avec le métal par un fil de platine, j'ai encore obtenu la même déviation. L'action de l'air est d'ailleurs nulle sur l'or, l'argent et le charbon. Ces effets ne peuvent pas provenir uniquement de l'action de la dissolution sur les doigts, car les effets seraient les mêmes pour tous les métaux, ce qui n'est pas. Ainsi il y a une influence alcaline au moins sur trois de ces substances, sinon sur toutes.

Il me paraît impossible, d'après toutes ces expériences, de se refuser à admettre qu'il y a production d'électricité statique, par le contact de certaines substances avec des liquides, sans qu'il y ait une action chimique connue, et l'on ne peut alors attribuer l'effet observé qu'à l'influence du contact.

Dans tout ce qui précède il n'a été question que d'électricité statique, et je n'ai jamais employé de galvanomètres pour déterminer le signe de l'électricité développée, parce que les courants exigent des sources permanentes, et qu'il est maintenant bien reconnu que les courants ne se produisent que par le mouvement, la chaleur, ou des actions chimiques; c'est d'ailleurs ce qui résulte du seul fait que les courants ont une puissance dynamique qui peut produire un mouvement continu, et que cette propriété ne peut pas résider dans un circuit en repos dont les parties ne changent ni de forme, ni de nature, ni de température.

Il résulte des faits consignés dans ce Mémoire:

1°. Que les métaux, dans leur conctact, produisent de l'électricité, comme Volta l'avait annoncé, et sans qu'il soit possible d'attribuer cet effet au frottement ou à une action chimique du milieu environnant;

Digitized by Google

2°. Que dans une chaîne formée de plusieurs métaux, les effets produits sont les mêmes que si les métaux extrêmes étaient immédiatement en contact, comme Volta l'avait annoncé, mais en déduisant ce fait d'expériences mal interprétées;

3°. Que la théorie de la tension de la pile de Volta, telle que ce physicien l'avait donnée, est inexacte, attendu que les principaux effets proviennent de l'action des métaux sur les liquides, et que celle des métaux les uns sur les autres ne tend qu'à diminuer l'effet produit;

4°. Que quand deux métaux sont séparés par une chaîne formée de plusieurs liquides communiquant entre eux, l'effet produit est le même que si les liquides qui touchent les métaux étaient immédiatement en contact : c'est pour les liquides une loi analogue à celle que Volta avait trouvée pour les métaux;

5°. Que dans le contact de certains métaux et de certains liquides il y a développement d'électricité, sans qu'il soit possible d'admettre une action chimique entre les deux corps.

En résumant les différents Mémoires que j'ai publiés sur l'électricité, je pense qu'il est complétement démontré que l'électricité développée par la pression et le frottement des corps solides dont un est mauvais conducteur, ne provient ni de l'ébranlement moléculaire, ni de l'action chimique du milieu ambiant; qu'il en est de même de l'électricité produite par le contact des métaux entre eux, et de certains métaux avec certains liquides, et que, dans tous ces cas, l'électricité résulte uniquement du fait même du contact. D'après cela, je regarde comme très-probable qu'il y a dégagement d'électricité dans le contact et la séparation des molécules de natures différentes, que, dans le premier cas, il y ait ou non action chimique, et, dans le second, que les molécules aient été seulement mises en contact, ou qu'elles aient été réunies par une véritable action chimique : du moins cette hypothèse satisfait à tous les faits observés.

N.-B. — Nous venons de recevoir une lettre qui nous est adressée par M. Despretz, et qui est relative à la Note jointe au Mémoire de M. Dulong sur la chaleur animale. Le défaut d'espace nous oblige à renvoyer l'insertion de cette lettre au prochain numéro.

Digitized by Google

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUIN 1841.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈT.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	760,37	+18,2		760,59	+21,9		760,08	+22,6		761,98	+17,1		+25,2	+12,0	Beau	N. O.
2	762,43	+16,8		761,98	+19,6		761,45	+21,2		762,45	+17,1		+21,9	+11,0	Beau	N. O.
3	762,48	+14,5		761,80	+20,0		761,35	+21,0		763,44	+14,7		+23,2	+10,2	Beau	N. N. O.
4	764,95	+17,4		764,78	+19,5		764,26	+20,2		764,66	+16,4		+21,1	+ 9,1	Vapeurs (halo solaire).	N.
5	762,51	+17,3		761,06	+20,5		759,28	+21,6		758,15	+15,9		+23,7	+ 9,6	Beau	N.
6	754,62	+12,6		754,18	+13,2		753,63	+15,8		753,92	+12,0		+17,2	+11,4	Pluie	O.
7	752,18	+11,6		751,85	+12,8		752,29	+13,8		752,76	+ 9,2		+14,6	+ 8,4	Couvert	N.
8	753,24	+11,2		752,95	+13,0		752,70	+15,1		754,13	+11,8		+15,9	+ 7,8	Pluie	N. N. E.
9	753,85	+12,6		753,89	+14,1		753,28	+15,8		752,75	+13,0		+16,7	+ 8,3	Couvert	O. N. O.
10	751,66	+11,0		750,39	+15,1		749,58	+15,0		749,97	+12,2		+16,7	+ 8,0	Couvert	O. N. O.
11	747,19	+12,6		747,49	+13,9		747,86	+12,4		748,84	+11,0		+14,0	+11,0	Couvert	N. O.
12	751,30	+12,0		752,02	+13,6		752,50	+15,5		753,60	+13,8		+16,0	+ 9,4	Couvert	N. O.
13	756,00	+11,0		756,20	+14,6		756,46	+14,0		758,45	+11,0		+16,1	+10,1	Couvert	N. O.
14	759,87	+13,8		759,74	+16,6		758,80	+19,4		759,03	+13,4		+20,8	+ 5,1	Couvert	S. O.
15	757,55	+17,2		757,36	+18,6		757,87	+17,3		760,00	+11,8		+19,0	+10,4	Couvert	O.
16	762,89	+15,3		762,58	+18,4		762,21	+19,8		761,87	+15,0		+21,6	+ 8,8	Très-nuageux	S. S. O.
17	759,62	+20,2		758,30	+22,2		756,98	+22,5		755,21	+16,8		+26,1	+ 9,1	Nuageux	E. S. E.
18	751,98	+23,6		750,77	+25,9		749,34	+26,4		749,00	+18,8		+29,1	+12,0	Nuageux	S. S. E.
19	750,24	+17,2		750,24	+17,2		750,92	+18,8		752,58	+13,6		+19,9	+12,2	Couvert	O.
20	754,33	+15,7		754,35	+18,0		754,20	+19,5		753,87	+14,6		+19,9	+ 9,3	Couvert	S. O.
21	757,50	+19,2		757,02	+22,2		758,58	+22,7		759,82	+17,2		+24,6	+ 9,2	Couvert	O.
22	759,14	+20,2		759,05	+22,0		758,46	+20,2		758,74	+16,5		+23,8	+13,9	Couvert	S. O.
23	756,61	+16,8		754,57	+19,6		753,44	+18,4		752,94	+14,6		+21,0	+12,0	Pluie	S. S. E.
24	752,01	+13,8		751,48	+18,4		750,06	+20,7		748,80	+15,9		+22,3	+11,0	Couvert	S.
25	745,69	+16,7		747,55	+21,3		748,15	+20,4		748,44	+17,0		+21,7	+15,0	Couvert	S.
26	752,56	+16,9		753,55	+16,4		754,12	+17,3		755,49	+15,5		+17,6	+13,8	Couvert	S. S. E.
27	760,47	+20,4		761,50	+19,9		762,57	+18,2		763,66	+16,4		+22,3	+13,2	Couvert	S. O
28	762,15	+18,0		760,32	+21,6		759,57	+22,8		757,56	+19,5		+23,9	+11,0	Très-vaporeux	S. S. O. fort.
29	754,48	+13,6		754,57	+16,1		753,80	+19,2		755,37	+14,6		+19,8	+13,0	Pluie	O. N. O.
30	758,64	+15,5		758,59	+17,7		759,00	+17,8		761,47	+14,2		+19,8	+10,0	Pluie	O.
1	757,83	+14,3		757,34	+17,0		757,79	+18,2		757,42	+13,9		+19,6	+ 9,6	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	755,10	+15,9		754,90	+17,9		754,71	+18,6		755,24	+14,0		+20,3	+ 9,7	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,746
3	755,92	+17,1		755,82	+19,5		755,77	+19,8		756,23	+16,1		+21,7	+12,2	... Moy. du 21 au 30	Terr. 4,121
	756,28	+15,8		756,02	+18,1		756,09	+18,9		756,30	+14,7		+20,5	+10,5	... Moyennes du mois.... + 15,5	

Digitized by Google

RECHERCHES

SUR

LA FERMENTATION LACTIQUE;

PAR MM. BOUTRON et E. FREMY.

(Lues à l'Académie des Sciences, le 26 avril 1841.)

Le Mémoire que nous présentons aujourd'hui à l'Académie a pour but de faire connaître les circonstances précises dans lesquelles se forme l'acide lactique. En consultant les travaux qui ont été publiés sur cet acide, on reconnaît que si ses propriétés et sa composition sont bien connues, il existe encore beaucoup d'incertitudes sur les causes véritables de sa formation.

L'acide lactique est cependant un des plus importants que nous offre la Chimie organique ; il se rencontre dans presque tous les liquides de l'organisation animale, dans les sucs des végétaux, et enfin personne n'ignore qu'il est un des produits de l'altération qu'éprouve le lait lorsqu'il s'aigrit.

Nous avons réuni sous la dénomination générale de fermentation lactique tous les phénomènes qui accompagnent la formation de l'acide lactique, et nous démontrerons dans le cours de ce Mémoire, qu'il existe une analogie incontestable entre la fermentation alcoolique et la fermentation lactique, et que les résultats si remarquables qu'on obtient sont produits sous l'influence de forces semblables.

Le sujet que nous traitons ici a donné lieu déjà à des observations importantes, à des théories nombreuses. Sans

Digitized by Google

relater tous les travaux qui ont été publiés sur la fermentation lactique et qui se trouvent consignés dans les ouvrages de chimie, nous dirons que les expériences de M. Dubrunfaut sur la fermentation nous ont paru très-intéressantes et que les idées si neuves présentées par M. Liebig, sur le même sujet, nous ont été souvent utiles.

Toutes les expériences qui ont été faites sur la fermentation et celles que nous avons consignées dans ce Mémoire, démontrent que les phénomènes qui l'accompagnent sont produits sous l'influence de substances de nature animale qui sont soumises à une force particulière de décomposition, et qui ont la propriété d'entraîner certains corps avec lesquels on les met en contact. On comprend alors tout l'intérêt que peut offrir l'étude des décompositions qu'éprouvent les substances animales ; car, en les appliquant convenablement, on doit trouver en elles une force puissante qui peut produire des corps nouveaux et dont l'origine et le mode de formation peuvent nous mettre sur la voie des procédés que la nature emploie pour donner naissance aux substances que nous rencontrons dans l'organisation végétale. Ainsi donc la fermentation n'est plus un fait détaché qui s'applique seulement à la décomposition que le sucre éprouve quand on le met en présence de la levûre de bière; c'est une réaction qui devient générale. Il est bien démontré maintenant que l'on rencontre une grande quantité de matières organiques qui peuvent se modifier sous l'influence des ferments ; qu'un même ferment ne paraît pas propre à déterminer des fermentations différentes ; enfin que chaque matière demande pour fermenter un ferment spécial. Faut-il ici, pour prouver ce que nous avançons, citer les faits qui sont acquis à la science et dont le nombre s'étend chaque jour ? Nous rappellerons l'action de la diastase sur l'amidon, celle de l'émulsine sur l'amygdaline, la production de l'huile de moutarde sous l'influence d'une matière albumineuse, la transformation de la pectine en acide pectique, etc., etc.

Digitized by Google

Il faut reconnaître que ces transformations si remarquables doivent jeter le plus grand jour sur certains phénomènes de physiologie végétale qui, jusque alors sont restés obscurs. Nous pensons que toutes les substances auxquelles on a appliqué la dénomination générale d'albumine végétale sont souvent destinées à produire les principes immédiats que nous trouvons dans les végétaux. Nous croyons donc que les études faites dans cette direction peuvent avoir pour la physiologie végétale la plus grande importance, et nous sommes persuadés que la découverte de la diastase et de l'émulsine a véritablement ouvert une voie nouvelle à la chimie organique.

Dans ce genre de recherches, il est beaucoup plus utile de déterminer l'action des différents ferments sur les substances organiques, d'étudier les nouveaux corps qu'ils produisent, de tenir compte des circonstances qui favorisent ces modifications, que de s'épuiser en conjectures sur la cause véritable qui leur donne naissance. Nous devons nous servir de cette force de fermentation comme nous nous servons des autres forces qui produisent les combinaisons et les décompositions chimiques en signalant les changements qui en sont le résultat, tout en reconnaissant encore que nous ignorons la cause première de leur action.

Nous étions persuadés que l'acide lactique, qui se forme dans des circonstances si diverses, devait se produire sous des influences semblables à celles que nous venons d'indiquer; mais sachant que cet acide se rencontre dans des liquides d'origine tout à fait différente, nous avons dû penser que plusieurs matières animales étaient propres à déterminer sa formation. La fermentation lactique devait avoir ce point commun avec la fermentation alcoolique. C'est ainsi que nous avons été conduits à étudier le genre d'altération que les matières animales peuvent éprouver quand on les expose à l'air, et l'action qu'elles exercent pendant les périodes

Digitized by Google

successives de leur décomposition, sur les matières neutres avec lesquelles on les met en contact.

Or dans cette étude nous avons été frappés d'une circonstance qui nous a paru avoir une grande importance pour la question que nous voulions résoudre. Nous avons remarqué que le sucre qui nous servait pour faire nos expériences se transformait quelquefois, sous l'influence de certaines matières animales, en acide lactique pur. Cette transformation était nette et n'était point accompagnée de produits secondaires. Souvent au contraire la même matière animale préparée d'une manière semblable modifiait le sucre autrement, ne formait que très-peu d'acide lactique, produisait des quantités considérables de mannite et de matière visqueuse, souvent même transformait le sucre en alcool et en acide carbonique.

En étudiant ces phénomènes avec soin nous sommes arrivés à reconnaître que la nature des produits obtenus par la fermentation dépend uniquement de l'état de la matière animale qui donne lieu à cette fermentation, et qu'une même matière animale, en passant rapidement par plusieurs degrés de décomposition, peut réagir différemment suivant l'état d'altération qu'elle a éprouvé. C'est ainsi, par exemple, que la diastase, qui peut, comme chacun le sait, transformer l'amidon en dextrine et en sucre, devient propre à former de l'acide lactique quand on l'a exposée pendant quelque temps à l'air humide.

Il nous serait facile de citer des faits nombreux bien connus de tous les chimistes et qui prouvent que la force de fermentation peut être modifiée par l'état des ferments, et qu'elle peut même se développer dans un corps qui ne la possédait pas d'abord. Ne sait-on pas en effet, depuis les expériences de M. Thenard sur l'albumine, que ce corps peut être laissé pendant deux mois en contact avec le sucre sans le faire fermenter, et que ce n'est qu'après ce temps qu'il le

Digitized by Google

transforme en alcool et en acide carbonique. On se rappelle aussi que c'est en traitant la levûre de bière par certains agents chimiques qu'on la rend propre à produire la fermentation visqueuse. Il résulte donc de tous ces faits qu'un ferment, en raison même de la propriété qu'il possède de donner lieu à une fermentation, est de sa nature éminemment altérable, et que, selon son degré d'altération, il peut avoir des effets différents; que lorsqu'on veut étudier les changements qu'un ferment produit sur un corps, il faut toujours tenir compte de l'état du ferment que l'on emploie et s'assurer que pendant la fermentation il n'éprouve pas de modifications. Sans cette précaution, au lieu d'avoir le résultat de l'action d'un seul ferment sur une matière organique, on n'aurait que les produits compliqués d'une série de ferments agissant chacun différemment.

Pour appuyer ce que nous venons d'avancer, nous dirons que les membranes fraîches peuvent, dans certaines conditions atmosphériques, éprouver une décomposition très-rapide, et qu'en parcourant les différents degrés de décomposition, elles deviennent propres à former successivement, quand on les met en contact avec du sucre, d'abord de l'acide lactique, puis de la mannite, une matière visqueuse, enfin de l'alcool et de l'acide carbonique. En employant donc une membrane qui s'altère, on n'obtient que des produits compliqués; les phénomènes perdent toute leur simplicité. Mais lorsqu'au contraire on saisit le moment où la membrane peut produire la fermentation lactique, en la mettant alors en contact avec du sucre, on reconnaît que dans ce cas ce dernier est complétement transformé en acide lactique pur, ainsi qu'un de nous l'a annoncé précédemment dans une communication faite à l'Académie des Sciences.

Ces phénomènes ne présentent-ils pas la plus grande analogie avec les observations que M. Pelouze a faites dans ces derniers temps sur la distillation des matières organiques? On sait qu'il a reconnu que pour étudier les modifications

Digitized by Google

successives qu'éprouve une matière organique par la distillation, il était important de tenir compte du degré de chaleur auquel on la soumettait. Nous pensons aussi que dans l'étude de la fermentation lactique il faut porter toute son attention sur les modifications qu'éprouve le ferment, sous peine de retomber dans des réactions aussi compliquées que celle que présentait la distillation des matières organiques avant les recherches de M. Pelouze.

Avant d'entrer dans l'examen particulier des réactions sous l'influence desquelles se forme l'acide lactique, nous exposerons ici les conditions générales qui caractérisent la fermentation lactique. On avait pensé, jusqu'à présent, que l'acide lactique se produisait rarement seul, mais qu'il était un des résultats de la fermentation qui porte le nom de fermentation visqueuse. Nous avons reconnu, au contraire, qu'il existe un certain nombre de corps neutres qui peuvent se transformer entièrement en acide lactique pur. Presque toutes les matières organisées et contenant de l'azote, d'origine végétale ou animale, peuvent, lorsqu'elles ont éprouvé à l'air une modification, devenir propres à déterminer la fermentation lactique ; mais elles n'arrivent pas toutes à posséder cette propriété avec la même intensité. La dextrine et le caséum paraissent en être doués à un très-haut degré.

L'air n'intervient par ses éléments dans la fermentation lactique, que parce qu'il transforme la matière animale en ferment lactique; mais lorsque la modification de la matière animale est opérée, la fermentation se continue sans la présence de l'air.

Les différents agents qui arrêtent la fermentation alcoolique peuvent aussi arrêter la fermentation lactique.

Les substances neutres qui ont la même composition élémentaire que l'acide lactique, peuvent éprouver la fermentation lactique. Nous avons reconnu que la dextrine et le sucre de lait se changent en acide lactique avec une grande facilité.

Digitized by Google

Après avoir fait connaître les caractères de la fermentation lactique, nous allons passer successivement en revue les divers cas dans lesquels se forme l'acide lactique, en insistant sur ceux qui peuvent offrir de l'importance sous le rapport théorique ou par leurs applications. Comme nous avons indiqué d'une manière précise les circonstances qui peuvent rendre une fermentation lactique compliquée, nous allons maintenant démontrer par quelques exemples toute la simplicité que présente la fermentation lactique, quand on a su la débarrasser des accessoires qui l'accompagnent souvent.

On sait que les liquides contenus dans l'estomac peuvent, dans certaines conditions, présenter une réaction fortement acide. Or les analyses qui ont été faites à ce sujet démontrent, dans ces liquides, la présence de l'acide lactique. Nous avons dû chercher à expliquer comment il se formait : nous avons examiné d'abord l'action que les matières animales tenues en dissolution dans les liquides de l'estomac pouvaient exercer sur quelques corps neutres. Nos expériences ont été faites avec le sucre, la gomme, le sucre de lait, l'amidon et la dextrine. En exposant successivement ces substances neutres avec les matières animales contenues dans l'estomac à une température de 30 à 35°, nous avons vu qu'elles peuvent se transformer en partie en acide lactique. Mais cette modification n'a pas présenté la netteté que nous désirions ; les produits de la fermentation étaient évidemment complexes : cela tenait à la facile altération des matières qui devaient déterminer la fermentation lactique.

Nous avons abandonné ce genre d'expériences, dans lequel il nous était impossible d'éviter les altérations rapides des ferments, pour examiner l'action des membranes sur les substances neutres. Nos essais ont été faits, en général, avec des membranes d'estomac de chien ou de veau, que nous avions soin de laver pendant longtemps à grande eau ; nous avons remarqué que les membranes fraîches n'exer-

Digitized by Google

cent pas d'action appréciable sur les matières neutres; mais, quand elles ont été conservées pendant quelque temps dans l'eau, elles acquièrent alors la propriété de transformer rapidement les matières neutres en acide lactique.

Dans beaucoup de cas nous avons vu une membrane donner lieu à une fermentation lactique bien tranchée, mais nous devons dire que le plus ordinairement l'action est compliquée et que les produits de fermentation sont nombreux.

Comme, dans les expériences que nous avions entreprises, il nous était souvent arrivé de voir une membrane produire une fermentation lactique simple, nous ne pouvions douter que les autres produits ne fussent le résultat de l'altération si rapide qu'éprouve une membrane fraîche quand on la met dans l'eau. Toute notre attention devait donc se porter sur le moyen de produire avec une matière animale une fermentation lactique simple et constante. Après bien des essais infructueux, nous avons reconnu qu'il était presque impossible d'arriver au but que nous nous proposions en opérant avec une matière animale dont l'altération était rapide et surtout ne pouvait être arrêtée, et qu'il fallait au contraire en employer une qui ne fût plus soumise à la force de désorganisation et chez laquelle on pût développer cette force à volonté. C'est ainsi que nous avons été conduits à étudier l'action des membranes sèches sur les corps neutres. On sait que lorsqu'une vessie a été convenablement desséchée, elle peut se conserver indéfiniment quand on la laisse dans l'air sec; mais lorsqu'on l'expose à l'air humide, elle ne tarde pas à s'altérer et à donner des signes manifestes de décomposition. Si dans cet état on la met en contact avec du sucre de canne ou du sucre de lait, elle les transforme alors en acide lactique: nous regardons ce fait comme décisif; il démontre suffisamment que certaines substances d'origine animale peuvent transformer les corps neutres en acide lactique pur. Cette expérience offre une difficulté que

Digitized by Google

chacun appréciera facilement. Il est important que la membrane soit arrivée à un état convenable de modification pour déterminer la fermentation lactique, et l'on ne peut reconnaître cet état qu'en soumettant à son action les corps que l'on veut faire fermenter.

Peut-être est-ce ici le lieu d'indiquer qu'en soumettant à l'action d'une membrane convenablement modifiée une dissolution de sucre, il nous est arrivé souvent de la transformer entièrement en un acide que nous avons confondu pendant longtemps avec l'acide lactique, mais qui en diffère par un caractère particulier. Cet acide est soluble dans l'eau; il forme, comme l'acide lactique, avec tous les oxydes métalliques, des sels solubles. Si on le sature par la chaux, il donne naissance, comme l'acide lactique, à un sel qui cristallise en petits mamelons parfaitement blancs; mais ce sel est insoluble dans l'alcool, tandis que le lactate de chaux s'y dissout très-bien. Dans l'impossibilité où nous avons été de reproduire cet acide à volonté, nous n'avons pu l'étudier ni analyser un de ses sels.

Des expériences que nous venons de rapporter, nous sommes donc fondés à déduire que presque toutes les matières animales peuvent transformer certains corps neutres en acide lactique, mais que cette transformation ne se produit d'une manière bien nette que lorsqu'on peut arrêter la décomposition rapide que les matières animales éprouvent dans un grand nombre de cas.

Nous allons maintenant rendre compte des expériences que nous avons faites pour expliquer la présence de l'acide lactique dans l'organisation végétale. On rencontre souvent l'acide lactique à l'état libre ou à l'état de combinaison dans les sucs de certains végétaux. Des expériences nombreuses ont démontré que cet acide se forme souvent dans le jus de la betterave aux dépens même du sucre qu'il contient. Nous avons pensé qu'il serait intéressant, sous le point de vue théorique comme sous celui des applications, de déterminer

Digitized by Google

dans quelles circonstances se produit la fermentation lactique dans les végétaux.

L'action des membranes sur le sucre nous donnait le droit de penser que l'acide lactique devait se produire par l'action de la matière albumineuse sur le sucre que les végétaux contiennent. Nous n'avons pas tardé à reconnaître que l'albumine végétale modifiée à l'air peut souvent transformer le sucre en acide lactique, mais que cette réaction dépend de l'état d'altération dans lequel elle se trouve. Or, comme jusqu'à ce jour nous ignorons tout à fait les propriétés de cette albumine, qui cependant peut jouer un rôle important dans l'organisation végétale, il ne nous a pas été possible de produire une fermentation lactique simple avec l'albumine végétale retirée de tous les sucs végétaux; nous avons donc dû négliger les cas qui nous ont paru présenter une certaine complication, et nous nous sommes arrêtés au suivant, qui est un des plus simples que l'on puisse observer.

On connaît l'action remarquable que la diastase exerce sur l'amidon; on sait qu'elle le transforme rapidement en dextrine et en sucre. Si au lieu de faire réagir sur de l'amidon de la diastase nouvellement préparée, on emploie de la diastase qui a été exposée pendant deux ou trois jours à l'air humide, elle éprouve alors une modification, et elle acquiert la propriété de transformer l'amidon en acide lactique, en le faisant passer probablement par l'état intermédiaire de dextrine. Cette modification est rapide; elle se fait ordinairement sans dégagement de gaz et à l'abri du contact de l'air. Si la diastase ne s'était pas entièrement modifiée, elle pourrait former une certaine quantité de sucre, qui, sous l'influence de la matière animale, fermenterait, et donnerait de l'alcool et de l'acide carbonique; mais il est évident que ce phénomène est indépendant de la fermentation lactique. Nous avons pu former ainsi une assez grande quantité d'acide lactique, en nous fondant sur la réaction

Digitized by Google

que nous venons d'indiquer. Nous prenons de l'orge germée, que nous humectons légèrement, et que nous exposons à l'air pendant deux ou trois jours; nous la broyons et nous la mettons dans l'eau, en ayant soin de tenir le vase à une température de 20 à 25°. La liqueur s'échauffe, et devient, après peu de jours, fortement acide : on peut alors la filtrer, la saturer par la chaux, et faire cristalliser le lactate de chaux dans l'alcool. On se débarrasse de cette manière de la grande quantité de phosphate de chaux et de magnésie, et de dextrine que l'acide lactique retient en dissolution. Dans cette circonstance la fermentation lactique est parfaitement nette, et n'est jamais accompagnée de produits secondaires; nous n'avons jamais trouvé de mannite dans la liqueur.

Il est donc bien certain que les matières albumineuses que l'on rencontre dans les végétaux peuvent, par leur altération à l'air, devenir propres à déterminer la fermentation lactique, et que la diastase altérée est remarquable par la facilité avec laquelle elle la produit.

La netteté de l'expérience que nous venons de rapporter dépend évidemment de la nature du ferment et de la fixité de la dextrine, qui n'a pas, comme le sucre, la propriété de donner lieu à des phénomènes variés sous l'influence des différentes matières animales.

Lorsqu'on reconnaît la manière simple dont s'opère la modification que nous venons de signaler, la facilité avec laquelle elle se produit, n'est-on pas tenté de la regarder comme analogue à celle qui a lieu journellement dans les végétaux, et tout ne porte-t-il pas à croire que ces apparitions subites d'acides organiques dans certains fruits sont dues à des phénomènes du même ordre?

Nous aurions pu citer encore ici des expériences nombreuses que nous avons faites pour expliquer la formation de l'acide lactique dans l'organisation végétale; mais nous

Digitized by Google

avons pensé que le fait que nous venons de rapporter pouvait servir à expliquer tous les autres, et qu'il démontrait qu'une matière azotée d'origine végétale peut, lorsqu'elle a été exposée à l'air, transformer un corps neutre en acide lactique pur.

Nous rappellerons seulement ici que la production de l'acide lactique dans l'eau sure des amidonniers est le résultat d'une fermentation lactique bien nette.

Nous avons dit précédemment qu'une température de 100° pouvait arrêter la fermentation lactique. Lorsqu'en effet on porte à l'ébullition une dissolution d'orge germée obtenue dans les circonstances que nous venons d'indiquer, la fermentation lactique se trouve immédiatement suspendue; mais nous avons reconnu que le ferment n'était pas entièrement détruit, et que sous certaines influences atmosphériques, lorsqu'on ne l'avait pas chauffé trop longtemps, il pouvait reprendre en partie son énergie et devenir apte à produire encore de l'acide lactique. Les matières animales que l'on trouve dans les fruits jouissent aussi de cette propriété. Ce fait nous a paru important, parce que nous pensons qu'il peut expliquer certains accidents qui se présentent dans la fabrication du sucre. On sait en effet que l'on a proposé dans ces derniers temps de dessécher les betteraves et les cannes à sucre, de les garder en cet état en magasin pour retirer ensuite le sucre qu'elles contiennent dans un moment plus favorable au travail. La dessiccation n'a pas seulement pour objet dans ce cas d'enlever l'eau que les végétaux contiennent, mais encore de coaguler la matière albumineuse et d'empêcher ainsi l'action qu'elle peut exercer sur le sucre. Nous nous sommes assurés que les ferments contenus dans les matières desséchées peuvent reprendre leur première force et transformer le sucre en acide lactique En examinant des cannes desséchées, nous les avons souvent trouvées fortement acides. Nous laissons aux personnes qui connaissent la fabrication du sucre, le soin d'apprécier tout

Digitized by Google

le dommage qu'un pareil accident peut occasionner dans cette industrie.

Pour terminer ce que nous avons à dire sur les phénomènes qui accompagnent la fermentation lactique dans les végétaux, nous ferons connaître un fait qui vient confirmer l'opinion que nous avons émise en commençant, sur les modifications successives qu'éprouvent les ferments. Jusqu'à présent nous avons admis que les ferments jouissaient de forces variables, selon leur état de décomposition; mais il ne nous avait pas été possible de caractériser les différentes espèces de ferments par des propriétés physiques particulières. En examinant avec soin les phénomènes que présente la fermentation de l'orge germée, nous avons pu reconnaître dans quel ordre les modifications des ferments s'opéraient, et il a même été possible de saisir le moment où elles prenaient naissance.

Il est bien évident d'abord que c'est la diastase qui se forme en premier lieu; sa présence se révèle par l'action qu'elle exerce sur l'amidon qu'elle convertit en sucre; puis on reconnaît à l'acidité de la liqueur que c'est le ferment lactique qui prend naissance en second lieu. Il arrive enfin un moment où la liqueur, qui était transparente, se trouble, et le précipité qui en résulte est le corps qui peut produire la fermentation alcoolique; et c'est à cette époque seulement que l'alcool se forme et que l'acide carbonique se dégage. Pour se convaincre que c'est bien à ce précipité insoluble qu'on doit attribuer la fermentation alcoolique, on peut filtrer la liqueur pour séparer le ferment, et aussitôt on voit s'arrêter la fermentation alcoolique. Ce fait s'accorde parfaitement avec toutes les observations qui ont été faites sur la fermentation alcoolique.

Il nous restait enfin à examiner un cas de fermentation lactique qui n'est pas moins intéressant que ceux que nous avons passés en revue jusqu'ici, et qui nous a permis de préparer de l'acide lactique en quantité notable. Nous voulons

Digitized by Google

parler de la formation de l'acide lactique dans le lait qui s'aigrit. On sait que lorsqu'on expose le lait à l'air, il s'altère rapidement, se sépare en deux couches : l'une qui est liquide et qui porte le nom de petit-lait, l'autre qui est insoluble et qui contient une certaine proportion de matière grasse et un corps blanc abondant connu sous le nom de caséum coagulé. Ce petit-lait présente une réaction acide ; si l'on examine le caséum coagulé, on reconnaît aussi que cette matière mise sur un papier de tournesol le rougit très-sensiblement. L'acide qui s'est formé est de l'acide lactique. Nous allons essayer de rendre compte de cette modification remarquable, qui jusqu'à présent n'avait pas été convenablement expliquée. Comme on a reconnu que tous les acides ont la propriété de se combiner avec le caséum pour former des composés insolubles, on explique d'abord facilement la cause de la coagulation du lait dans cette circonstance, en admettant qu'il s'est formé une certaine quantité d'acide lactique qui, en se combinant avec le caséum, a produit un précipité blanc. Ce précipité peut d'ailleurs être obtenu immédiatement en versant dans le lait un peu d'acide lactique. Nous avons voulu déterminer ensuite quel était le corps qui dans ce cas produisait l'acide lactique, et quel était le ferment qui opérait cette transformation.

Les expériences que nous avions faites précédemment sur la fermentation lactique nous donnaient lieu de croire que le corps qui se transformait en acide lactique était le sucre de lait et que ce ferment était le caséum.

Cette manière de voir se trouvait cependant en contradiction avec un fait bien connu, c'est que lorsque le lait s'est aigri, on retrouve encore dans le petit-lait une proportion considérable de sucre de lait ; et comme il se trouve dans le lait une grande quantité de caséum, il paraissait étonnant que ce dernier n'eût pas transformé tout le sucre de lait en acide lactique. En examinant avec soin le précipité formé spontanément dans le lait qui s'est aigri à l'air,

Digitized by Google

nous avons reconnu que ce corps devait être considéré comme une véritable combinaison de caséum et d'acide lactique; on comprend alors que le caséum combiné avec un acide ne puisse plus déterminer l'acidification du sucre de lait. Pour vérifier si notre opinion était fondée, nous avons cherché à rendre au caséum sa solubilité, en versant dans du lait coagulé une petite quantité de bicarbonate de soude; le caséum alors est redevenu soluble et a pu agir sur une nouvelle quantité de sucre de lait pour le convertir en acide lactique. Après vingt-quatre ou trente heures le lait s'étant coagulé de nouveau, nous avons pu y ajouter une nouvelle dose de bicarbonate de soude et continuer ainsi jusqu'à ce que tout le sucre de lait contenu dans le lait fût transformé en acide lactique. Deux litres de lait ont saturé environ 75 grammes de bicarbonate de soude, et il nous a été impossible de retrouver dans le produit de l'évaporation la plus petite quantité de sucre de lait, ce qui prouve que tout avait été transformé en acide lactique.

Afin de ne conserver aucun doute sur le genre d'action que le caséum exerçait sur le sucre de lait, nous avons laissé coaguler du lait à l'air, nous avons jeté le précipité sur un filtre, et nous l'avons lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne fût plus acide. Nous avons pris ce caséum, nous l'avons fait dissoudre dans du bicarbonate de soude, et nous avons mis cette dissolution en contact avec du sucre de lait du commerce; nous avons vu alors la liqueur devenir, à plusieurs reprises, fortement acide, nous l'avons saturée chaque fois avec du bicarbonate de soude, et nous avons pu retirer de cette liqueur une grande quantité d'acide lactique. Or, si chaque matière neutre doit avoir son ferment particulier, nous croyons pouvoir assurer que le véritable ferment du sucre de lait est le caséum, ou tout au moins qu'il est au sucre de lait ce que la levûre de bière est au sucre de canne.

On sait que le lait coagulé s'altère assez promptement

Digitized by Google

quand il est exposé à l'air, et qu'il finit par présenter tous les phénomènes de la putréfaction des matières animales. Nous avons vu que le caséum qui agit sur le sucre de lait pour former de l'acide lactique peut se conserver pendant longtemps sans donner de signes de décomposition; l'action qu'il exerce sur un autre corps le préserve en quelque sorte de sa propre altération. Pour le prouver, nous avons divisé une certaine quantité de lait en deux parties: l'une a été traitée par le bicarbonate de soude, l'autre a été exposée à l'air. Cette dernière était putréfiée depuis longtemps, lorsque l'autre ne présentait aucune trace de décomposition. Nous pensons cependant que le caséum n'a pas la faculté de transformer indéfiniment le sucre de lait en acide lactique, nous nous sommes même assurés qu'il finit pas perdre cette propriété. Mais lorsque son action sur le sucre de lait est épuisée, peut-être est-il susceptible de déterminer une autre espèce de fermentation? C'est un point important que nous nous proposons d'examiner par la suite.

Le procédé que nous employons pour préparer l'acide lactique et les lactates est si simple, que nous sommes persuadés qu'il sera suivi désormais. Le voici: on prend trois ou quatre litres de lait dans lequel on verse une dissolution de 2 ou 300 grammes de sucre de lait; on abandonne la liqueur à l'air, dans un vase ouvert pendant quelques jours, à la température de 15 à 20° centigrades. On reconnaît après ce temps que la liqueur est devenue très-acide: on la sature par le bicarbonate de soude. Après vingt-quatre ou trente-six heures elle redevient acide; on la sature de nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout le sucre de lait soit converti en acide lactique. Quand on juge que la transformation est complète, on fait bouillir le lait pour coaguler le caséum; on filtre et l'on évapore le liquide en consistance sirupeuse, avec précaution, à une température peu élevée. Le produit de l'évaporation est repris par de l'alcool

Digitized by Google

à 38°, qui dissout le lactate de soude. On verse alors dans cette dissolution alcoolique de l'acide sulfurique en quantité convenable, qui forme du sulfate de soude qui se précipite, et la liqueur filtrée et évaporée peut donner de l'acide lactique presque pur. Pour l'obtenir à l'état de pureté on le sature par la craie; il se forme du lactate de chaux qui cristallise immédiatement en mamelons tout à fait blancs, et dont on peut retirer l'acide lactique par les procédés ordinaires.

Il est évident qu'on pourrait saturer l'acide lactique par toute autre base (1) et obtenir en très-peu de temps des lactates cristallisés.

Nous n'avons vu dans les expériences que nous avons faites sur la fermentation du lait, le sucre de lait se transformer en alcool et en acide carbonique, que lorsque la liqueur était restée acide pendant longtemps; nous pensons donc que le sucre de lait n'éprouve la fermentation alcoolique que lorsqu'il a été transformé en sucre de raisin par un acide. Nous ne regardons pas cependant cette question comme résolue, car on sait, depuis les expériences de M. Dubrunfaut, qu'un ferment peut transformer le sucre de canne en sucre de raisin. Le sucre de lait pourrait peut-être éprouver une modification semblable; mais comme cette question se rattache à la fermentation alcoolique, nous ne l'avons pas examinée dans ce Mémoire.

Tels sont les faits qui constituent ce que nous avons cru devoir appeler la fermentation lactique. Nous espérons qu'à une époque où les nombreuses expériences qui ont été faites sur les matières organiques nous ont fait connaître les altérations ou les transformations qu'elles éprouvent sous l'influence d'agents chimiques pourvus d'une grande énergie,

(1) Nous avons appris dernièrement que, d'après des indications que nous lui avions données, un fabricant de produits chimiques retire l'acide lactique de l'eau sure des amidonniers, en les saturant par du carbonate de chaux.

Digitized by Google

on nous saura quelque gré d'avoir étudié un genre de réaction qui peut nous mettre sur la voie des moyens que la nature emploie pour déterminer la formation de certains acides dans les végétaux.

Dans un prochain Mémoire nous ferons connaître les circonstances précises qui déterminent ou accompagnent la présence de la mannite, et nous espérons pouvoir jeter quelque jour sur la formation de ce singulier produit.

RECHERCHES CHIMIQUES

Sur les essences de fenouil, de badiane et d'anis;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS,
Répétiteur à l'École Polytechnique.

On sait que la plupart des huiles volatiles se composent, ainsi que les huiles grasses, de deux parties, l'une concrète aux températures ordinaires de l'atmosphère, l'autre liquide à ces températures. Ces essences concrètes jouissant ordinairement de la propriété de cristalliser et de se volatiliser à des températures fixes, peuvent être considérées comme des principes immédiats purs, tandis qu'il n'en est pas de même des huiles liquides, qui, pour la plupart du temps, consistent en des mélanges de plusieurs substances qu'il devient alors fort difficile de séparer, en raison des analogies de propriétés qu'elles possèdent et de leur plus facile altération sous l'influence de la chaleur. Plusieurs de ces huiles concrètes, telles que le camphre, la coumarine, la partie solide de l'essence de menthe, ont été étudiées avec soin et présentent des réactions bien dignes d'intérêt. Dans le travail qui fait l'objet de ce Mémoire, je me suis occupé,

Digitized by Google

1° de la partie concrète des essences d'anis, de fenouil et de badiane ; 2° de l'essence de fenouil amer.

Par des analyses exécutées avec beaucoup de soin sur des échantillons différents, et au moyen de réactions chimiques multipliées, je me suis assuré, ainsi que je le ferai voir dans le courant de ce Mémoire, de l'identité des essences concrètes d'anis, de badiane et de fenouil. Ce fait une fois constaté, je me suis uniquement occupé de l'essence d'anis, en ce qu'elle fournit en plus grande abondance et à plus bas prix cette matière concrète ; mais tous les faits contenus dans ce Mémoire s'appliqueront aussi bien aux deux autres essences.

Pour me procurer l'essence d'anis concrète à l'état de pureté, j'ai suivi la méthode suivante : l'essence brute du commerce, qui renferme plus des $\frac{4}{5}$ de cette substance, est pressée entre des doubles de papier joseph, jusqu'à ce que celui-ci cesse d'être taché ; après quoi l'essence est reprise par de l'alcool à 0,85 qui la dissout. En lui faisant subir deux ou trois cristallisations dans ce véhicule, on obtient un produit d'une pureté parfaite qui possède les caractères suivants : c'est une substance blanche qui cristallise en lamelles douées de beaucoup d'éclat ; sa pesanteur spécifique est presque égale à celle de l'eau, elle possède une odeur d'anis beaucoup plus faible et plus agréable que celle de l'huile brute. Elle est très-friable, surtout à 0°, entre en fusion vers 18° du thermomètre centigrade, et en ébullition à la température de 222°, température à laquelle elle se volatilise tout entière, en n'éprouvant qu'une faible altération ; néanmoins elle jaunit, et les nombres que l'on obtient dans la détermination de la densité de sa vapeur, s'éloignent assez de ceux fournis par l'analyse, pour qu'on ne puisse, dans ce cas, s'en servir comme moyen de contrôle.

Espérant établir quelque analogie entre cette matière et le camphre, je la soumis à un examen approfondi. Je vais

Digitized by Google

établir ici, d'une manière sommaire, les réactions auxquelles elle donne naissance dans son contact avec les différents agents chimiques. Exposée pendant très-longtemps au contact de l'oxygène ou de l'air secs ou humides, la matière, tant qu'elle est à l'état solide, n'éprouve pas d'altération; mais lorsqu'elle est maintenue à l'état liquide, elle s'altère peu à peu et finit par perdre la propriété de cristalliser. En prolongeant l'expérience pendant deux années, on sait que M. Théodore de Saussure a démontré qu'elle finit par se résinifier.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur cette substance et donnent naissance à des produits qui dérivent de l'essence par substitution. Les alcalis caustiques, en dissolution concentrée et bouillants, n'exercent sur elle aucune action, même par un contact de plusieurs heures; leur dissolution alcoolique se comporte de la même manière. On peut même mettre l'essence en contact avec les alcalis solides, à la température à laquelle elle entre en ébullition, sans qu'elle en soit altérée; mais si l'on suit la méthode qu'ont employée MM. Dumas et Stas dans leurs recherches sur l'action réciproque des alcalis et des alcools, on remarque que l'essence s'altère et donne un produit acide particulier que je n'ai pu malheureusement soumettre à aucun examen, n'en ayant pu produire ainsi qu'une quantité trop faible; je me contente de consigner ici le fait, laissant à d'autres chimistes plus heureux que moi le soin d'étudier cette substance.

Les acides énergiques, tels que les acides sulfurique, phosphorique, etc., la transforment à froid en une substance qui lui est isomère. Enfin, les acides oxygénants, tels que l'acide chromique et surtout l'acide nitrique, donnent naissance à des résultats intéressants sur lesquels je donnerai d'amples détails quand je traiterai d'une manière spéciale de l'action de l'acide nitrique sur l'essence.

Afin de fixer le véritable équivalent de l'essence d'anis,

Digitized by Google

je déterminai sa densité à l'état de vapeur, et cinq expériences assez concordantes entre elles me fournirent des nombres qui s'accordaient avec ceux déduits de l'analyse élémentaire, en adoptant l'ancien poids atomique du carbone, et brûlant la matière avec du chlorate de potasse, mais qui ne peuvent plus s'accorder en aucune façon avec le nouveau poids atomique. Je fus, je l'avoue, pendant longtemps fort embarrassé, car la formule qui découlait d'une manière forcée de l'analyse et de la densité de vapeur était assez bizarre, et c'est ce qui m'empêcha longtemps de publier ces résultats. En mettant de côté la densité de vapeur qui ne peut servir de moyen de contrôle dans cette circonstance, et ne s'attachant qu'aux nombres qui résultent de l'analyse et qui s'accordent fort bien avec ceux qu'on déduit de l'absorption du gaz chlorhydrique, on se trouve conduit à une formule simple qui avait été adoptée, il y a quelques années, par M. Dumas, et qui est remarquable, en ce qu'elle est identique à celle de l'essence de cumin, ce qui ne paraîtra nullement étonnant lorsque l'on songe que les deux graines qui fournissent ces huiles appartiennent à une même famille, celle des ombellifères. J'attachai dès lors beaucoup de prix à l'étude comparative de ces deux corps, qui fournissent, comme on le verra dans le cours de ce Memoire, des réactions entièrement différentes.

Je vais rapporter maintenant les différents résultats que m'a fournis l'analyse de cette substance :

I. 0,400 d'essence concrète, purifiée par deux cristallisations dans l'alcool, m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau	0,289
Acide carbonique	1,189

II. 0,440 du même produit m'ont donné

Eau	0,320
Acide carbonique	1,306

Digitized by Google

III. 0,520 d'un échantillon différent m'ont donné

Eau	0,392
Acide carbonique	1,541

IV. 0,360 d'essence concrète de badiane, purifiée par deux cristallisations dans l'alcool, m'ont donné

Eau.....	0,264
Acide carbonique.....	1,069

V. 0,385 d'essence concrète de fenouil qui avait subi une semblable purification, m'ont donné

Eau.....	0,279
Acide carbonique.....	1,144

ce qui donne, pour 100 parties,

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone..	81,08	80,91	80,82	80,98	81,03
Hydrogène	8,00	8,08	8,36	8,15	8,02
Oxygène..	10,92	11,01	10,82	10,87	10,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

résultat qui s'accorde parfaitement avec la formule $C^{40} H^{24} O^2$. En effet,

C^{40}....	1500	81,08
H^{24}....	150	8,10
O^2	200	10,82
	1850	100,00

Je terminerai ce que j'ai à dire en donnant les nombres que j'ai déduits de l'absorption de l'acide chlorhydrique par l'essence; on sait que c'est en combinant ce moyen avec

Digitized by Google

la densité de vapeur que M. Dumas a si bien fixé le véritable équivalent du camphre.

I. $1^{gr},150$ d'essence d'anis concrète ont été placés dans une éprouvette sur le mercure au contact du gaz chlorhydrique desséché; l'absorption du gaz acide a été de $182^{c.c.},5$ à la température de 0° et sous la pression de $0^{m},761$, ce qui, ramené à la température de 0° et à la pression normale de 0,760, donne $176^{c.c.},1$ pour le volume du gaz absorbé, ce qui exprime en poids 19,80 pour 100 parties de la combinaison. Or, en établissant la proportion

$$19{,}80 : 80{,}20 :: 455{,}1 : x,$$

on en déduit $x = 1843{,}5$.

II. $0^{gr},900$ d'essence d'anis concrète, placés dans les mêmes circonstances que la précédente, ont absorbé $146^{c.c.},5$ de gaz chlorhydrique à la température de 12° et sous la pression de 0,749, ce qui, ramené à la température de 0° et à la pression normale de 0,760, donne $138^{c.c.}$ pour le volume du gaz absorbé, ce qui représente en poids $0^{gr},223$ ou 19,86 pour 100 de la combinaison. Or, la proportion suivante

$$19{,}86 : 80{,}14 :: 455{,}1 : x$$

donne

$$x = 1836{,}4.$$

Les nombres déduits de ces expériences tendent donc, ainsi que ceux fournis par l'analyse, à faire adopter $C^{40}\,H^{24}\,O^{2}$ pour la formule rationnelle de ce composé.

Bromanisal.

Je désigne sous ce nom la substance cristallisée qui résulte de l'action du brome sur l'essence d'anis concrète. Lorsqu'on verse peu à peu du brome sur l'essence, chaque goutte qui arrive au contact y développe une grande élé-

Digitized by Google

vation de température, la couleur du brome disparaît, il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique; en ajoutant un léger excès de brome et abandonnant la matière au repos, celle-ci se prend en masse. En appliquant de petites quantités d'éther au produit brut, on enlève une huile bromée; le résidu repris par l'éther bouillant abandonne par le refroidissement des cristaux souillés par un peu de l'huile précédente, dont il est facile de les débarrasser en les comprimant entre des doubles de papier buvard et leur faisant subir de nouvelles cristallisations dans l'éther.

Obtenue à l'état de pureté, cette substance est incolore et se présente sous la forme de cristaux assez volumineux, qui possèdent beaucoup d'éclat; elle est inodore, craque sous la dent, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans l'éther. Une température un peu supérieure à 100° suffit pour l'altérer; à la distillation elle se détruit d'une manière complète en laissant dégager de l'acide bromhydrique. Un excès de brome ne paraît pas réagir sur elle; j'ai fixé sa composition à l'aide des analyses suivantes :

I. 0,500 de bromanisal m'ont donné, par leur combustion avec l'excès de cuivre,

Eau.....	0,122
Acide carbonique.....	0,583

II. 0,470 du même produit m'ont donné

Eau.....	0,112
Acide carbonique	0,539

III. 0,530 d'un échantillon différent m'ont donné

Eau.....	0,127
Acide carbonique.....	0,612

Digitized by Google

ce qui donne, pour 100 parties,

	I.	II.	III.
Carbone.....	31,79	31,28	31,50
Hydrogène.....	2,70	2,64	2,65

résultat qui s'accorde parfaitement avec la formule $C^{40}H^{18}Br^6O^2$. En effet, on a

C^{40}.....	1500,0	31,60
H^{18}.....	112,5	2,40
O^2.....	200,0	4,20
Br^6.....	2934,0	61,80
	4746,5	100,00

Action du chlore sur l'essence d'anis.

L'action du chlore sur cette substance est beaucoup plus complexe que celle du brome. En effet, quand on fait arriver du chlore sec dans de l'essence d'anis, ce gaz est rapidement absorbé; il se dégage beaucoup de chaleur et d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Si l'on analyse les produits de la réaction à différentes époques, on trouve que ceux-ci contiennent d'autant plus de chlore que la matière a été plus longtemps soumise à l'action de ce gaz. Les différents produits qui se forment dans cette réaction sont semi liquides à la température ordinaire, visqueux, et ne présentent aucune garantie de pureté; une seule fois j'ai obtenu une substance qui, par sa composition, correspond au produit bromé que j'ai décrit précédemment. Cette matière est incolore, possède une consistance sirupeuse à froid, et présente un peu plus de fluidité à chaud; la distillation la décompose complétement, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et l'on trouve un dépôt charbonneux dans le vase distillatoire.

Digitized by Google

Soumise à l'analyse, cette matière m'a fourni les résultats suivants :

I. 0,540 de matière m'ont fourni, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.....	0,184
Acide carbonique.....	0,947

II. 0,430 de matière m'ont donné

Eau.....	0,140
Acide carbonique.....	0,751

III. Enfin, 0,520 de matière distillée sur un excès de chaux vive, m'ont donné 0,859 de chlorure d'argent, qui représente 0,218 de chlore.

Ces résultats analytiques réduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	47,82	47,62	»
Hydrogène.....	3,70	3,62	»
Chlore.....	»	»	41,92
Oxygène.....	»	»	»

résultats qui s'accordent évidemment avec la formule $C^{40}H^{18}Cl^{6}O^{2}$. En effet on a

C^{40}.....	1500,0	47,76
H^{18}.....	112,5	3,58
Cl^{6}.....	1327,8	42,28
O^{2}.....	200,0	6,38
	3140,3	100,00

En prolongeant l'action du chlore et aidant la réaction par une légère élévation de température, une nouvelle quantité d'hydrogène est enlevée, une quantité équivalente de chlore se fixe à sa place dans la matière organique, et

Digitized by Google

l'on obtient un nouveau produit liquide et visqueux comme le précédent, dont il ne diffère en aucune façon par les caractères physiques.

L'analyse de ce produit m'a conduit aux résultats suivants :

I. 0,420 de matière m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.....	0,116
Acide carbonique.....	0,615

II. 0,560 de matière m'ont donné 1,184 de chlorure d'argent, qui représente 0,292 de chlore.

Ces résultats, ramenés en centièmes, donnent

	I.	II.
Carbone.....	39,93	»
Hydrogène.....	2,75	»
Chlore.....	»	52,14
Oxygène.....	»	»

résultats qui s'accordent évidemment avec la formule $C^{40}H^{15}Cl^{9}O^{2}$. En effet, on a

C^{40}.....	1500,0	39,63
H^{15}.....	93,8	2,47
Cl^{9}.....	1991,7	52,61
O^{2}.....	200,0	5,29
	3785,5	100,00

L'action du chlore sur l'essence n'est probablement pas épuisée, bien que ce dernier produit ne paraisse plus attaqué par le chlore; mais j'espère que, sous l'influence d'une forte insolation, je parviendrai à enlever une nouvelle quantité d'hydrogène et à fixer une proportion correspondante de chlore. Les différents produits qui résultent de

Digitized by Google

l'action du chlore sur l'essence, n'étant susceptibles de cristalliser ni de distiller sans altération, n'offrent guère de garantie de pureté.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ESSENCE D'ANIS.

Anisoïne.

Lorsqu'on agite de l'essence d'anis concrète avec de petites quantités d'acide sulfurique concentré, elle s'échauffe beaucoup et il se développe une belle coloration rouge de sang. Si l'acide est ajouté goutte à goutte et si le vase dans lequel on opère est convenablement refroidi, l'action s'accomplit tout entière, sans qu'il se dégage la moindre trace d'acide sulfureux. Si l'acide a été ajouté en quantité un peu notable, c'est-à-dire trois ou quatre fois le poids de l'essence, celle-ci se trouve complétement dissoute; si on laisse reposer les matières pendant vingt-quatre heures, et qu'on ajoute alors de l'eau, on voit nager à la surface du liquide aqueux une matière huileuse qui est de l'essence altérée, tandis qu'une autre portion reste dissoute et constitue probablement un composé analogue à l'acide sulfovinique. Cet acide forme avec la baryte et la chaux des substances gommeuses que je n'ai pas examinées. Si l'acide a été ajouté en proportions beaucoup plus faibles, si l'on a employé, par exemple, 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide pour 1 d'essence, celle-ci se trouve entièrement transformée en une substance de nature résineuse. En la faisant bouillir longtemps avec de l'eau, on peut lui enlever la majeure partie de l'acide sulfurique qui la souille, mais on ne saurait, par ce moyen, l'en débarrasser d'une manière complète; il faut, pour l'avoir parfaitement pure, recourir à une distillation ménagée du produit brut; mais on perd, par ce moyen, beaucoup de matière : une petite partie passe à la distillation sans s'altérer, tandis que la majeure partie se trans-

Digitized by Google

forme en une matière huileuse, aromatique et plus pesante que l'eau.

Ainsi purifiée, cette matière, que je désignerai sous le nom d'*anisoïne*, se présente sous la forme d'une substance solide, parfaitement blanche, inodore, fusible à une température supérieure à 100°, plus pesante que l'eau, insoluble dans ce liquide, à peine soluble dans l'alcool, même à chaud, plus soluble dans l'éther et dans les huiles volatiles. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, auquel elle communique une coloration d'un beau rouge; l'eau la précipite de cette dissolution. Sa dissolution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, la laisse déposer sous forme de petites aiguilles cristallines. Chauffée fortement au contact de l'air, elle s'enflamme et brûle à la manière de résines, en répandant une odeur aromatique. Enfin nous avons vu que, soumise à la distillation, elle se volatilisait en partie.

Cette substance peut se produire non-seulement sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, mais encore par le contact d'autres acides forts, et notamment par l'action de l'acide phosphorique.

Quelques chlorures anhydres, tels que le bichlorure d'étain et le protochlorure d'antimoine, peuvent aussi faire éprouver à l'essence cette transformation, ainsi que l'a observé M. Gerhardt.

Afin de connaître la nature de cette substance, je l'ai soumise à l'analyse et j'ai obtenu les résultats suivants :

I. 0,289 de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.....	0,212
Acide carbonique.....	0,857

II. 0,345 m'ont donné

Eau.....	0,247
Acide carbonique.....	1,024

Digitized by Google

III. 0,380 m'ont donné

Eau.....	0,277
Acide carbonique.....	1,130

Ces résultats, ramenés en centièmes, donnent

	I.	II.	III.
Carbone.....	80,87	80,94	81,09
Hydrogène....	8,15	8,03	8,09
Oxygène.....	10,98	11,03	10,82
	100,00	100,00	100,00

résultats qui s'accordent évidemment avec la formule $C^{40}H^{24}O^2$. En effet, on a

C^{40}.....	1500,0	81,08
H^{24}.....	150,0	8,10
O^2.....	200,0	10,82
	1850,0	100,00

On voit, d'après ces résultats, que l'anisoïne possède une composition en centièmes identique à celle de l'essence d'anis concrète ; on voit donc que l'acide sulfurique a opéré, par son contact avec l'essence, une transformation isomérique.

Ce fait n'est pas isolé sous l'influence de l'acide sulfurique, d'autres essences peuvent éprouver une transformation analogue : le camphre, l'hydrure de salicyle, nous en offrent des exemples. Il me semble rationnel d'admettre que dans les réactions de ce genre, il se forme par le contact de l'essence et de l'acide, une véritable combinaison qui, dans le cas qui nous occupe, serait probablement représentée par $SO^3C^{40}, H^{22}O + H^2O$, combinaison qui serait décomposée par l'action ultérieure de l'eau et donnerait naissance au composé $C^{40}H^{22}O + H^2O$, identique à l'essence primitive par la composition, et qui n'en différerait que par l'arrangement moléculaire.

DE L'ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'ESSENCE D'ANIS.

L'acide nitrique, en réagissant sur l'essence d'anis con-

Digitized by Google

crète, fournit, suivant son degré de concentration, des substances variables par leur nature, leur composition et leurs propriétés.

Lorsqu'on emploie de l'acide nitrique d'une concentration supérieure à 36°, il résulte une action des plus vives; lorsqu'on vient à élever un peu la température du mélange, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et l'on obtient, mais pas toujours, quoiqu'en s'assujétissant à ces conditions, une substance jaune résinoïde et sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure avec quelques détails.

Si, au lieu d'employer de l'acide nitrique concentré comme le précédent, on fait usage d'acide à 34 ou 36°, il en résulte encore une action très-vive: l'essence se transforme bientôt en une matière huileuse rougeâtre, beaucoup plus pesante que l'eau visqueuse à la température ordinaire, et qui se détruit à la distillation; par l'action prolongée de l'acide nitrique toute la matière huileuse disparaît, et si, à cette époque, on verse de l'eau sur la liqueur acide, il se dépose bientôt par le refroidissement des flocons jaunes qui constituent un nouvel acide azoté dont nous parlerons tout à l'heure.

Enfin, lorsqu'on fait usage d'acide nitrique d'une densité de 23 à 24°, il en résulte une action beaucoup moins vive que dans les deux cas précédents; dans cette réaction il se forme deux produits : une matière jaune résinoïde, dont nous avons parlé plus haut, et un nouvel acide exempt d'azote, cristallisable en belles aiguilles, volatil sans décomposition, et qui se place tout naturellement, par l'ensemble de ses caractères, dans le groupe qui renferme les acides benzoïque et cinnamique.

Acide anisique.

C'est sous ce nom que je désigne le produit acide dont je viens de parler en dernier lieu. Pour l'obtenir à l'état de

Digitized by Google

pureté, il faut laver le produit brut à l'eau distillée froide, qui ne la dissout qu'en proportion très-faible; on le dissout alors dans l'ammoniaque, et l'on fait cristalliser à plusieurs reprises le sel ammoniacal jusqu'à ce qu'il cesse d'être coloré; en décomposant ce sel par l'acétate de plomb, on obtient un sel peu soluble qui, étant lavé, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne de l'acide anisique pur. On peut enfin achever la purification en le subliment.

L'acide anisique, à l'état de pureté, est solide, incolore, inodore, cristallisable en longues aiguilles qui possèdent beaucoup d'éclat. A peine soluble dans l'eau froide, il se dissout en assez grande quantité dans ce liquide à la température de l'ébullition; aussi l'eau bouillante qui en est chargée le laisse-t-elle déposer sous forme de cristaux par le refroidissement.

Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther, plus à chaud qu'à froid; volatil sans décomposition, il forme, avec les alcalis et les terres, des sels solubles et susceptibles de cristalliser; avec les oxydes de plomb et d'argent il forme des sels peu solubles, incolores, et que l'eau bouillante laisse déposer par le refroidissement, sous forme d'écailles nacrées cristallines. Cet acide se rapproche par ses caractères des acides benzoïque et cinnamique, et en effet, comme eux, il est volatil sans décomposition, précipite les sels de fer peroxydé, et n'exerce aucune action sur les sels de fer protoxydé.

Afin de fixer sa composition, je l'ai soumis à l'analyse, et j'ai obtenu les résultats suivants :

I. 0,300 de cet acide m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.....	0,127
Acide carbonique.....	0,699

Digitized by Google

II. 0,440 m'ont donné

Eau	0,188
Acide carbonique.....	1,023

III. 0,250 m'ont donné

Eau	0,107
Acide carbonique.....	0,581

IV. 0,340 m'ont donné

Eau	0,142
Acide carbonique.....	0,792

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone...	63,52	63,40	63,37	63,53
Hydrogène.	4,70	4,74	4,75	4,65
Oxygène...	31,78	31,86	31,88	31,82
	100,00	100,00	100,00	100,00

résultats qui s'accordent évidemment avec la formule $C^{32} H^{14} O^{6}$. En effet, on a

C^{32}	1200,0	63,57
H^{14}	87,5	4,64
O^{6}	600,0	31,79
	1887,5	100,00

Afin de déterminer le poids atomique de l'acide, j'ai fait plusieurs combustions du sel d'argent qui m'ont fourni les nombres suivants :

I. 0,348 d'anisate d'argent séché à 120° dans le vide m'ont donné 0,1455 d'argent métallique, ce qui représente 0,156 d'oxyde d'argent.

Digitized by Google

D'où l'on tire, pour 100 parties, { 44,83 oxyded'argent ; 55,17 matière organ. } 100,00

II. 0,600 du même sel m'ont donné, après la combustion, 0,250 d'argent métallique; ce qui représente 0,269 d'oxyde d'agent.

D'où l'on tire, pour 100 parties, { 44,74 oxyde d'argent ; 55,26 matière organ. } 100,00

III. 0,450 d'anisate d'argent provenant d'une préparation différente, m'ont donné 0,188 d'argent métallique, ce qui représente 0,202 d'oxyde d'argent.

D'où l'on tire, pour 100 parties, { 44,88 oxyded'argent ; 55,12 matière organ. } 100,00

On en déduit, pour moyenne, { 44,82 oxyde d'argent ; 55,18 matière organ. } 100,00

Ce qui conduit, pour la détermination du poids atomique, au nombre 1786,39, nombre qui s'accorde parfaitement avec la formule $C^{32}H^{12}O^{6}$, qui représente alors l'acide anhydre.

En effet, on a

C^{32}, ...	1200
H^{12}	75
O^{6}	500
	1775

Digitized by Google

J'ai fait l'analyse du sel de plomb et d'argent séchés à 120° dans le vide. Ces analyses m'ont conduit aux nombres suivants :

I. 0,550 de sel d'argent, qui représentent 0,394 d'acide anhydre, m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.	0,117
Acide carbonique.	0,747

II. 0,670 du même sel, qui représentent 0,370 d'acide anhydre, m'ont donné

Eau.	0,143
Acide carbonique.	0,911

III. 0,600 du même sel, qui représentent 0,322 d'acide anhydre, m'ont donné

Eau.	0,129
Acide carbonique.	0,813

IV. 0,600 du même sel m'ont donné

Eau.	0,128
Acide carbonique	0,817

Ces résultats, réduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	36,99	37,08	36,95	37,13
Hydrogène.....	2,36	2,37	2,39	2,37
Oxygène.....	15,94	15,84	15,95	15,79
Oxyde d'argent.	44,71	44,71	44,71	44,71
	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

Or, la formule calculée donne

C^{32}.....	1200,0	37,19
H^{12}.....	75,0	2,32
O^{6}.....	500,0	15,51
AgO. ...	1451,6	44,98
	3226,6	100,00

ANALYSE DE L'ANISATE DE PLOMB.

0,620 de ce sel séché à 120° dans le vide m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau	0,155
Acide carbonique.	0,828

résultats qui, réduits en centièmes, donnent

Carbone.....	36,43
Hydrogène.....	2,77

résultats qui s'accordent évidemment avec la formule

C^{32}.....	1200,0	36,56
H^{14}.....	87,5	2,67
O^{6}.....	600,0	18,28
PbO.....	1394,5	42,49
	3282,0	100,00

D'où l'on voit que le sel de plomb séché dans la même condition que le sel d'argent, retient opiniâtrement un atome d'eau.

Éther anisique.

Afin de contrôler la composition de l'acide anisique, j'en ai préparé l'éther. Ce composé s'obtient avec facilité en employant la méthode suivante : on dissout l'acide anisique dans cinq ou six fois son poids d'alcool absolu, et l'on fait passer jusqu'à refus, dans cette liqueur qu'on entretient

Digitized by Google

constamment à une température de 60 à 80°, un courant de gaz chlorhydrique. Sous l'influence de cette température, il passe dans le récipient un mélange d'alcool et d'éther chlorhydrique; en changeant de récipient et distillant le liquide de la cornue jusqu'à siccité, on obtient une liqueur alcoolique, où l'addition d'une certaine quantité d'eau détermine la précipitation d'un liquide huileux très-pesant : c'est l'éther anisique impur. En lavant ce liquide avec de l'eau qui tient en dissolution du carbonate de soude, puis ensuite, à plusieurs reprises, avec de l'eau pure et chaude, séchant le produit ainsi obtenu sur du chlorure de calcium fondu, et le distillant enfin sur du massicot en excès, on obtient l'éther anisique parfaitement pur.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

0,520 de matière ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.....	0,294
Acide carbonique.....	1,273

résultats qui, ramenés en centièmes, donnent

Carbone.....	66,76
Hydrogène.....	6,28
Oxygène.....	26,96
	100,00

Ces nombres s'accordent évidemment avec la formule $C^{32}H^{12}O^{6} + C^{8}H^{10}O$.

En effet, on a

C^{40}.....	1500,0	67,03
H^{22}.....	137,5	6,15
O^{6}.....	600,0	26,82
	2237,5	100,00

Digitized by Google

Décomposition de l'acide anisique cristallisé en présence d'un excès de base.

Les acides organiques volatils à 4 atomes d'oxygène ont été soumis à un examen attentif dans ces dernières années. Les observations si curieuses de MM. Mitscherlich et Péligot, d'une part, sur la décomposition de l'acide benzoïque cristallisé en présence d'un excès de chaux ; celles plus récentes de MM. Dumas et Persoz sur l'acide acétique, ont conduit à poser cette règle que, lorsqu'un acide de cette classe est soumis à l'action d'une chaleur ménagée sous l'influence d'un excès d'une base puissante, tout l'oxygène de l'acide s'unit à une quantité proportionnelle de carbone pour former de l'acide carbonique, qui se combine avec la base, tandis que les éléments restants, le carbone et l'hydrogène, forment un composé binaire qui se dégage. La composition de ce dernier est telle, qu'en lui ajoutant l'acide carbonique fixé par la base, on retombe sur la composition de l'acide employé. Si les proportions d'acide et de base sont bien choisies, si l'on opère sur peu de matière à la fois, afin que la chaleur puisse se répartir d'une manière identique sur toutes les parties de la masse, la somme des quantités de matière fournie par cette décomposition, est précisément égale à la quantité de matière sur laquelle on opère ; c'est du moins ce que j'ai constaté au sujet des acides cuminique et benzoïque. Ce fait bien constaté pour les acides à 4 atomes d'oxygène, il était curieux de rechercher par l'expérience si les acides volatils qui en contiennent 6 se comporteraient pareillement sous les mêmes influences. L'acide anisique appartenant à cette classe de corps, me fournissait donc une occasion d'étudier cette décomposition.

Ici deux cas pouvaient se présenter : ou tout l'oxygène, se combinant avec une quantité proportionnelle de carbone, donnerait naissance à de l'acide carbonique, tandis que le

Digitized by Google

reste des éléments formerait un composé de carbone et d'hydrogène qui deviendrait libre; ou bien 4 atomes d'oxygène seulement se combineraient avec une quantité proportionnelle de carbone, et il devrait se dégager alors un composé ternaire, renfermant 2 atomes d'oxygène. La première hypothèse venant à se réaliser, le carbure d'hydrogène qui prend naissance ne devrait représenter que 2 volumes de vapeur au lieu de 4, comme cela arrive dans les cas précédents, ou il faudrait admettre dans la molécule de ce composé réduite en vapeur, un nombre fractionnaire d'atomes de carbone, ce dont nous ne connaissons aucun exemple; dans la seconde hypothèse, on aurait au contraire un composé volatil à 2 atomes d'oxygène, représentant 4 volumes de vapeur.

L'expérience a démontré la vérité de cette dernière hypothèse, et, dans le cas qui nous occupe, on obtient la réaction suivante

$$C^{32}H^{14}O^{6} + x\,BaO = 2\,(C^{2}O^{2}BaO) + C^{28}H^{14}O^{2};$$

ce qui démontre évidemment que, dans le cas de la décomposition des acides volatils à 6 atomes d'oxygène en présence d'un excès de base sous l'influence de la chaleur, il se produit 2 atomes d'acide carbonique, tandis que le reste des éléments formant un composé ternaire neutre indécomposable par la base à la température à laquelle on opère, se dégage à l'état libre.

Je me propose de soumettre à l'expérience d'autres acides organiques qui appartiennent à ce groupe, et notamment l'acide salicylique; les produits résultants de la décomposition de ce dernier composé seraient fort intéressants à étudier, car on aurait

$$\begin{array}{rl} & C^{28}H^{12}O^{6} \\ -\ C^{4} & O^{4} \end{array} = C^{24}H^{12}O^{2},$$

qui serait, ou l'hydrate de phényle de M. Laurent, ou un isomère de ce corps. La production si facile de l'acide car-

Digitized by Google

bazotique, au moyen du salicyle et de ses dérivés, semble en effet indiquer qu'il pourrait exister quelques relations entre ces composés. Il serait intéressant aussi d'étudier la décomposition de l'acide ampélique, isomère de l'acide salicylique dans les mêmes circonstances.

Le composé obtenu au moyen de l'acide anisique, et que je désigne sous le nom d'*anisole*, est une substance liquide incolore, très-mobile, entrant en ébullition au-dessus de 150°, douée d'une odeur aromatique agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Mise en contact avec le chlore et le brome, elle donne naissance à des produits cristallisés et volatils sans décomposition; le composé bromé cristallise en tables volumineuses et douées d'un grand éclat. L'acide nitrique donne aussi naissance, par sa réaction, à des produits cristallisés; enfin l'acide sulfurique de Nordhausen dissout l'anisole en produisant un acide vinique. Je décrirai tous ces composés avec beaucoup de détails dans un prochain Mémoire, où je me propose de faire l'étude complète de l'anisole.

Soumise à l'analyse, cette substance m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},415$ d'anisole m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.....	0,256
Acide carbonique...	1,187

II. $0^{gr},382$ ont donné

Eau.....	perdue
Acide carbonique...	1,097

III. $0^{gr},480$ ont donné

Eau.....	0,284
Acide carbonique...	1,380

Digitized by Google

Ces résultats, ramenés en centièmes, donnent

	I.	II.	III.
Carbone.....	77,99	78,32	78,39
Hydrogène.....	6,85	»	6,58
Oxygène.....	15,16	»	15,03
	100,00		100,00

résultats qui s'accordent avec la formule $C^{28}H^{14}O^{2}$.

En effet, on a

C^{28}.....	1050,0	78,50
H^{14}.....	87,5	6,55
O^{2}.....	200,0	14,95
	1337,5	100,00

Acide nitranisique.

J'ai dit plus haut qu'en faisant bouillir l'essence d'anis concrète avec de l'acide nitrique à 36°, et prolongeant l'action jusqu'à ce que la matière huileuse qui prend d'abord naissance ait entièrement disparu, l'eau déterminait dans ce liquide acide la précipitation de flocons jaunâtres; ceux-ci constituent l'acide nitranisique impur. Pour le purifier, il faut laver le produit précédent à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux du lavage n'aient plus qu'une saveur à peine acide, dissoudre le produit dans l'ammoniaque, et faire cristalliser le sel qui en résulte jusqu'à ce qu'il soit à peine coloré; le sel ammoniacal ainsi purifié étant dissous dans l'eau, puis décomposé par un acide, laisse précipiter l'acide nitranisique, qu'on achève de purifier à l'aide des lavages à l'eau distillée.

Ainsi préparé, l'acide nitranisique se présente sous la forme d'une substance d'un blanc légèrement jaunâtre; il est très-peu soluble dans l'eau, même chaude. L'eau bouillante qui en est saturée l'abandonne par le refroidissement

Digitized by Google

sous forme de petites aiguilles brillantes. L'alcool le dissout assez bien à chaud. Si la liqueur est suffisamment concentrée par le refroidissement, elle se prend en masse; mais si elle est étendue, l'acide se dépose par évaporation spontanée sous forme cristalline. Soumis à une distillation ménagée, une partie de cet acide se sublime sous forme d'une poudre légère d'un blanc jaunâtre, tandis qu'une autre partie noircit et se décompose en répandant une odeur suffocante. Lorsqu'on le distille avec de la baryte caustique, celle-ci devient incandescente, il se dégage d'abondantes fumées noires, et il se dépose beaucoup de charbon. Cet acide forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels très-solubles; avec la baryte, la strontiane, la chaux, la magnésie, des sels peu solubles; avec les oxydes de plomb et d'argent des sels insolubles.

L'analyse de cet acide m'a fourni les résultats suivants:

I. 0,400 d'acide nitranisique m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre :

Eau.....	0,111
Acide carbonique.....	0,717

II. 0,440 du même produit m'ont donné :

Eau.....	0,125
Acide carbonique.....	0,785

III. 0,350 d'un autre échantillon m'ont donné :

Eau.....	0,107
Acide carbonique.....	0,627

IV. 0,340 m'ont donné :

Eau.....	0,101
Acide carbonique.....	0,609

Digitized by Google

V. 0,350 d'acide nitranisique m'ont donné $23^{c.c.},5$ d'azote à la température de 13° et sous la pression de $0^{m},752$.

Ces résultats ramenés en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	48,88	48,67	48,85	48,84	»
Hydrogène...	3,08	3,15	3,11	3,07	»
Azote.....	»	»	»	»	7,27
Oxygène.....	»	»	»	»	»

Ces résultats s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^{22}H^{12}Az^{2}O^{10}.$$

En effet, on a

C^{22}.....	1200,0	48,93
H^{12}.....	75,0	3,05
Az^{2}.....	177,0	7,22
O^{10}.....	1000,0	40,80
	2452,0	100,00

Afin de fixer le poids atomique de l'acide nitranisique, j'ai brûlé le sel d'argent, qui m'a fourni les résultats suivants :

I. 0,550 de nitranisate d'argent m'ont donné par leur combustion un résidu d'argent métallique pesant $0^{gr},1955$, ce qui représente 0,210 d'oxyde d'argent; d'où l'on conclut pour le poids atomique cherché $A = 2349$.

II. 0,480 de nitranisate d'argent, séché à 120° dans le vide, m'ont donné par la calcination un résidu d'argent métallique pesant 0,171, ce qui représente 0,184 d'oxyde d'argent; d'où l'on conclut pour le poids atomique cherché $A = 2334$.

Digitized by Google

III. 0,500 de nitranisate d'argent, séché dans le vide à 125°, m'ont donné par la calcination un résidu d'argent métallique pesant 0,177, ce qui représente 0,191 d'oxyde d'argent; d'où l'on conclut pour le poids atomique A = 2347.

En prenant la moyenne des résultats précédents, on se trouve conduit au nombre suivant A = 2343.

Ce nombre s'accorde parfaitement avec la formule

$$C^{32}H^{10}Az^{2}O^{9}.$$

En effet, on a

C^{32}.....	1200,0
H^{10}.....	62,5
Az^{2}.....	177,0
O^{9}.....	900,0
	2339,5

D'où l'on voit que l'acide cristallisé retient 1 atome d'eau. J'ai fait une analyse du nitranisate d'argent, qui m'a donné les résultats suivants :

0,460 de nitranisate d'argent, qui représente 0,284 d'acide anhydre, m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre :

Eau.....	0,074
Acide carbonique.....	0,538

D'où l'on tire

Carbone.....	51,17
Hydrogène.....	2,89

Ces résultats s'accordent avec la formule précédente.

En effet, on a

C^{32}.....	1200,0	51,29
H^{10}.....	62,5	2,71
Az^{2}.....	177,0	7,56
O^{9}.....	900,0	38,44
	2339,5	100,00

Digitized by Google

Nitraniside.

Je désigne sous ce nom la matière jaune résinoïde qui prend naissance lorsque l'on fait réagir l'acide nitrique fumant sur l'essence d'anis concrète; l'insolubilité de cette matière dans les différents véhicules en rend la purification très-difficile. Cette substance fond à une température d'environ 100°: soumise à la distillation, elle se décompose complétement; traitée par des dissolutions alcalines très-concentrées, à la température de l'ébullition, elle se détruit, laisse dégager une grande quantité d'ammoniaque, et se dissout, en se transformant en un acide noir analogue à l'acide ulmique, que je désignerai sous le nom d'acide mélanisique, et qui s'unit à la base employée.

Soumise à l'analyse, la nitraniside m'a donné les résultats suivants :

I. 0,367 m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre :

Eau.....	0,155
Acide carbonique....	0,712

II. 0,360 m'ont donné :

Eau.....	0,150
Acide carbonique.....	0,690

III. 0,420 m'ont donné :

Eau.....	0,169
Acide carbonique.....	0,831

IV. 0,300 m'ont donné :

Eau.....	0,123
Acide carbonique.....	0,599

V. 0,365 de nitraniside m'ont donné 34 cent. cub. d'azote à la température de 10° et sous la pression de $0^{m},747$.

Digitized by Google

Ces résultats ramenés en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	52,09	52,26	51,61	53,54	»
Hydrogène.....	4,69	4,63	4,28	4,56	»
Azote.....	»	»	»	»	11,25
Oxygène.....	»	»	»	»	»

La formule rationnelle qui paraît le mieux s'accorder avec ces résultats est $C^{40}H^{20}Az^{4}O^{10}$, qui ne différait de l'essence d'anis concrète qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène auraient été remplacés par 2 équivalents de vapeurs nitreuses.

En effet, on a

C^{40}.....	1500,0	50,35
H^{20}.....	125,0	4,19
Az^{4}.....	354,0	11,87
O^{10}.....	1000,0	33,59
	2979,0	100,00

L'excès de carbone obtenu dans toutes ces analyses tient sans doute à ce que la transformation n'a pas été opérée d'une manière complète; il m'a paru du reste entièrement impossible de tirer une formule rationnelle des nombres que m'ont fournis les différentes analyses que je viens de rapporter.

DE L'ESSENCE DE FENOUIL AMER.

L'essence de fenouil amer sur laquelle j'ai fait mes expériences est formée, pour la plus grande partie, de deux huiles: l'une que l'on peut obtenir assez facilement à l'état de pureté, et qui possède la même composition que l'essence d'anis concrète; l'autre, qu'il est beaucoup plus difficile de purifier, paraît posséder la même composition que

Digitized by Google

les essences de citron et de térébenthine, mais peut-être avec un état de condensation différent.

Examen de la partie la moins volatile.

Cette huile est liquide même à la température de —10°: sa pesanteur spécifique est un peu moindre que celle de l'eau; elle entre en ébullition vers la température de 225°. Traitée par l'acide nitrique faible ou concentré, elle donne naissance aux mêmes produits que l'essence d'anis concrète; mais traitée par le brome, elle donne un produit liquide et visqueux qu'il est très-difficile de purifier. Cette substance, qui se rapproche tant de l'essence concrète, a été soumise à l'analyse; elle m'a donné les résultats suivants:

I. 0,370 de cette substance m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.....	0,277
Acide carbonique...	1,111

II. 0,406 m'ont donné :

Eau.....	0,291
Acide carbonique...	1,204

Ce qui, ramené en centièmes, donne

	I.	II.	Théorie.
Carbone.....	81,14	80,87	81,08
Hydrogène.....	8,23	7,97	8,10
Oxygène.....	10,63	11,16	10,82

Or, ces analyses démontrent évidemment que cette substance a la même composition que l'essence d'anis concrète.

Examen de la partie la plus volatile.

Je n'ai pu jusqu'à présent me procurer cette substance à l'état de pureté; mais les analyses que je vais rapporter ten-

Digitized by Google

dent à la faire considérer comme un isomère de l'essence de térébenthine.

Je regrette d'autant plus de n'avoir pu isoler cette substance à l'état de pureté, pour prendre la densité de sa vapeur, que la combinaison qu'elle forme avec le bioxyde d'azote semble indiquer qu'elle présente un état de condensation différent de celui que possède l'essence de térébenthine.

Un échantillon de cette substance, bouillant vers 190°, m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0,332 m'ont donné

Eau.....	0,315
Acide carbonique...	1,063

II. 0,360 d'un second échantillon, bouillant à 185°, m'ont donné

Eau.....	0,360
Acide carbonique...	1,157

III. 0,400 du même échantillon m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.....	0,409
Acide carbonique...	1,289

Ce qui, ramené en centièmes, donne

	I.	II.	III.
Carbone.....	87,31	87,65	87,86
Hydrogène.....	10,54	11,11	11,37
Oxygène.....	2,15	1,24	0,77

La petite quantité d'oxygène fournie par le dernier échantillon, et qui se fût trouvée complétement annulée si l'on eût calculé ces résultats avec l'ancien poids atomique du carbone, semble bien marquer que cet oxygène est dû à une impureté de la matière, impureté qui tient à l'extrême diffi-

Digitized by Google

culté de le séparer du produit précédent par de simples rectifications.

ACTION DU BIOXYDE D'AZOTE SUR LA PARTIE LA PLUS VOLATILE DE L'ESSENCE DE FENOUIL.

Lorsqu'on fait arriver lentement un courant de bioxyde d'azote dans cette matière, elle s'épaissit, se trouble, et l'alcool à 0,80 détermine la précipitation d'une matière blanche, soyeuse, qu'on purifie par des lavages réitérés à l'aide de ce véhicule.

Cette matière, à l'état de pureté, est solide, blanche, cristallisée en fines aiguilles d'apparence soyeuse; une température de 100° l'altère : elle jaunit; et, sous l'influence d'une température un peu supérieure, elle se détruit complétement; elle est à peine soluble dans l'alcool à 0,80, un peu plus soluble dans l'alcool absolu, plus soluble dans l'éther, soluble dans une dissolution concentrée de potasse caustique; les acides la précipitent de cette dissolution.

Soumise à l'analyse, cette substance m'a donné les résultats suivants :

I. 0,310 m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau.....	0,206
Acide carbonique...	0,629

II. 0,320 m'ont donné

Eau.....	0,215
Acide carbonique...	0,651

III. 0,320 de cette matière ont donné $45^{c.c.},5$ d'azote pur, à la température de 12°, et sous la pression de $0^{m},755$, ce qui représente $43^{c.c.},45$ à la température de 0° et à la pression de $0^{m},76$.

Digitized by Google

Ces résultats, ramenés en centièmes, donnent

	I.	II.	III.
Carbone.....	55,32	55,49	»
Hydrogène.....	7,35	7,46	»
Azote.....	»	»	17,19
Oxygène.....	»	»	»

La formule avec laquelle ces résultats s'accordent le mieux est évidemment la suivante : $C^{20}H^{24}Az^{4}O^{4}$.

En effet, on a

C^{20}.....	1125,0	55,44
H^{24}.....	150,0	7,39
Az^{4}.....	354,0	17,44
O^{4}.....	400,0	19,73
	2029,0	100,00

D'où il suit que cette substance peut être considérée comme une combinaison de bioxyde d'azote avec un carbure d'hydrogène isomère avec l'essence de térébenthine, et qui serait, par conséquent, analogue aux camphres artificiels de térébenthine et de citron.

Les analogies que présente l'essence d'anis avec l'essence de menthe concrète et le camphre m'avaient conduit à considérer cette essence comme l'hydrate d'un carbure d'hydrogène $C^{40}H^{20}$ isomère de la benzine. Dans cette vue, j'ai soumis à la distillation un mélange d'essence et d'acide phosphorique anhydre, ce qui ne m'a conduit à aucun résultat; cela se concevra facilement, si l'on se rappelle que l'essence éprouve, de la part des acides énergiques, une modification isomérique, et que ce nouveau produit est en grande partie détruit par la chaleur, ainsi que nous l'avons vu plus haut. Ce résultat, rapproché d'autres que m'a fournis la distillation d'acide phosphorique anhydre avec différentes matières volatiles renfermant 2 volumes d'oxygène pour 4 vo-

Digitized by Google

lumes de vapeur, telles que l'essence d'amandes amères, l'essence de cannelle, etc., etc., est en opposition avec l'hypothèse admise par certains chimistes, et qui consiste à dire que la séparation des carbures d'hydrogène de matières ternaires oxygénées, sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, n'indique rien sur leur constitution, cette séparation étant due à l'affinité de l'agent employé pour l'eau. Si ce mode d'action ne peut rien démontrer au sujet de la préexistence des carbures d'hydrogène dans certaines matières organiques, il présente du moins un moyen de classer plusieurs de ces substances dans une même famille.

Conclusions.

Si nous résumons les faits contenus dans ce Mémoire, nous verrons que l'essence d'anis concrète, qui semble se rapprocher du camphre et de certaines essences telles que l'huile de menthe, la partie solide de l'essence de cèdre, sous certains points de vue, s'en éloigne au contraire sous d'autres. Elle s'en rapproche :

1°. Par la nullité d'action des alcalis ;

2°. En ce que, sous l'influence de l'acide nitrique, l'essence se transforme en un acide volatil analogue à l'acide camphorique: mais, sous ce point de vue même, elle diffère du camphre en ce qu'il n'existe plus entre cet acide et l'essence qui lui a donné naissance, des relations aussi simples qu'entre le camphre et l'acide camphorique, et en second lieu, tandis que l'acide nitrique, en réagissant sur le camphre, ne forme qu'un produit unique, qui est l'acide camphorique ; avec l'essence d'anis il se forme, en outre, un acide azoté, une matière résinoïde et de l'acide oxalique.

3°. L'acide sulfurique transforme le camphre en une matière huileuse isomérique : il en est de même de l'essence d'anis ; mais, tandis qu'avec le camphre, la matière transforme, régénère ce produit sous l'influence des alcalis, il n'en est plus de même avec l'essence d'anis ;

Digitized by Google

4°. Elle diffère du camphre par la différence d'action de l'acide phosphorique anhydre;

5°. Enfin, tandis qu'avec le camphre, le chlore et le brome n'exercent qu'une action très-éphémère, qui se détruit sous les plus faibles influences, l'essence d'anis au contraire éprouve de la part de ces agents une altération profonde qui donne naissance à de nouveaux composés dérivés de l'essence par substitution;

6°. L'essence de fenouil amer nous présente deux huiles, dont l'une possédant la même composition en centièmes que l'essence d'anis concrète, en diffère par quelques-unes de ses réactions; et dont l'autre est isomérique avec l'essence de térébenthine, et donne un produit cristallisé avec le bioxyde d'azote;

7°. Enfin, ces différents produits, qui possèdent la même composition que l'essence de cumin, en diffèrent complétement par la manière dont ils se comportent avec les différents agents chimiques.

MÉMOIRE

Sur les résidus des récoltes;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Je me propose, dans ce Mémoire, de rechercher la quantité de matière élémentaire laissée dans le sol par les différentes cultures. C'est un point qu'il est utile d'éclaircir dans l'intérêt de l'étude des assolements. En effet, les débris de la récolte actuelle influeront nécessairement sur les produits de la récolte prochaine, et dans le cours d'une rotation, la

Digitized by Google

somme des résidus des récoltes qui se succèdent, doit être envisagée comme un supplément à l'engrais qui a été primitivement donné à la terre.

Dans l'assolement que j'ai en vue, cette influence est manifeste, et c'est en partie par elle que l'on peut expliquer comment une quantité d'engrais, d'ailleurs assez limitée, peut suffire à la durée d'une rotation productive. Pour le trèfle cette influence a frappé tous les yeux; le froment qui le précède, et qui vient immédiatement après la plante sarclée, donne dans nos cultures 16 à 17 hectolitres par hectare; le froment qui succède à cette plante produit alors 20 à 21 hectolitres.

L'amélioration si évidente du sol par le trèfle, a très-probablement lieu par les résidus des autres récoltes; mais comme dans certains cas les débris abandonnés se bornent à compenser ou à atténuer l'épuisement éprouvé par le sol, leur effet utile est moins visible, moins prononcé. Que les résidus des plantes cultivées dans une rotation compensent en tout ou en partie l'appauvrissement du terrain, qu'ils ajoutent dans quelques circonstances à sa fécondité, c'est ce que tout le monde admet sans difficulté; car il est bien clair qu'en adoptant des cultures qui laissent beaucoup de débris, c'est précisément comme si l'on récoltait moins de produits sur une surface donnée. Mais quelle est la quantité de débris végétaux restitués directement à la terre par telle ou telle culture? quelle est en un mot la valeur de ces résidus considérés comme engrais? C'est un point sur lequel on n'a que des idées peu arrêtées. C'est dans le but de préciser ces idées, de substituer aux aperçus vagues que l'on possède sur ce sujet des faits qui permettent d'ouvrir une discussion utile, que je me suis décidé à peser et à analyser les débris végétaux laissés dans la terre par les différentes cultures qui constituent la rotation généralement suivie dans l'est de la France.

Mes expériences ont été faites sur des surfaces de terrain

Digitized by Google

qui ont varié de 1 à $4^{ares},24$. Les racines de trèfles et les chaumes ont été enlevés à la bêche ; avant de les faire sécher, on les a débarrassés de la terre adhérente par un lavage.

Les feuilles de betterave et les fanes de pommes de terre ont été desséchées au four : c'est sur ce produit sec, susceptible de se réduire en poudre, que l'on a pris les échantillons qui ont servi aux analyses, après toutefois avoir été complétement desséchés à la température de 110° et dans le vide sec.

Dans le cours d'une seule année, on ne peut espérer d'avoir obtenu un résultat moyen. Les résidus des récoltes doivent varier d'une année à l'autre. J'ajouterai même que l'année qui vient de s'écouler (1839) a été peu favorable à ce genre de recherches, parce que les récoltes ont été généralement mauvaises. Mais les pesées de 1839 seront répétées pendant plusieurs années consécutives, afin d'atteindre un chiffre moyen ; quant aux résultats analytiques consignés dans ce Mémoire, je crois qu'on peut sans crainte d'erreur les considérer comme définitifs.

Fanes de pommes de terre.

Une surface de 1 are mesurée sur une pièce qui avait souffert de la sécheresse a donné $21^{kil.},4$ de fanes vertes. Après une dessiccation à l'air ces fanes ont pesé $8^{kil.},4$.

Une égale surface prise sur une pièce offrant une belle apparence, a donné : fanes vertes, 36 kil. ; séchées à l'air $7^{k.},4$.

On aurait ainsi pour 1 hectare, fanes vertes 2870 kilog. : sèches 790 kil. En 1839 la récolte en pommes de terre a été de 12 400 kil. par hectare.

100 gr. de fanes séchées à l'air ont perdu par une dessiccation à 110°, 13 gr. d'humidité.

Le poids des fanes complétement sèches se réduit par conséquent à $687^{kil.},3$ par hectare.

Digitized by Google

Analyse des fanes.

1,0 a laissé 0,178 de cendres;
0,297 ont donné acide carbonique 0,481, eau 0,137;
0,476 ont donné azote $9^{c.c.}$,5, température 10°, barom. 0^{m},745.

Composition :

Carbone	44,8
Hydrogène	5,1
Oxygène	30,0
Azote	2,3
Sels et terres	17,8
	100,0

D'après cette analyse, les $687^{kil.}$,3 de fanes sèches contiendraient :

Carbone	$307^{kil.}$,9
Hydrogène	35 ,1
Oxygène	206 ,2
Azote	15 ,8
Sels et terre	122 ,3
	$687^{kil.}$,3

Feuilles de betteraves champêtres.

Sur une surface de 4^{ares},24 on a recueilli, deux jours après l'arrachement des racines, 444 kilogr. de feuilles.

25 kilogr. de feuilles desséchées au four, de manière à pouvoir être pulvérisées, se sont réduits à 3 kilogr.

100 grammes de feuilles sèches et pulvérisées ont perdu, par une dessiccation à 110°, 7^{gr},1 d'humidité. Les 3 kilogr., ramenés à cet état de siccité, eussent pesé 2^{kil},787. Avec ces données, on trouve que les 444 kilogr. de feuilles vertes recueillies sur 4^{ares},24 devaient peser sèches 49^{kil},50.

Digitized by Google

L'hectare a fourni

Feuilles vertes.....	10472 kilogr.
Feuilles sèches.....	1167

La récolte en racine, qui répond à cette quantité de feuilles, a été pour 1839 de 14921 kilog.: c'est à très-peu près une demi-récolte, car en moyenne nous obtenons 26000 kilogr.

Analyses des feuilles sèches.

1^{gr} a laissé cendre, 0,228;
0,463 ont donné acide carbonique 0,638, eau 0,215;
0,500 ont donné azote 19$^{c.c.}$,0, th. 7°,5, barom. 0^{m},745.

Carbone.....	38,1
Hydrogène.....	5,1
Oxygène.....	30,8
Azote.....	4,5
Sels et terre.....	21,5
	100,0

La matière élémentaire contenue dans les résidus des betteraves, sur une surface de 1 hectare, serait:

Carbone.....	444^{kil},6
Hydrogène.....	59 ,5
Oxygène.....	359 ,5
Azote.....	52 ,5
Sels et terre.....	250 ,9
	1167^{kil},0

Chaume de froment.

De 1 are de terrain on a retiré 6 kilogr. de chaume séché à l'air. Sur un autre champ, une même surface a produit 8 kilogrammes.

Digitized by Google

On a ainsi 700 kilogr. de chaume par hectare. Mais comme le froment revient deux fois dans la rotation, il faut doubler les résidus ; soit 1400 kilogr. J'adopte pour le chaume la composition de la paille de froment, telle qu'elle ressort des analyses consignées dans mon Mémoire sur les assolements. La paille de froment, mise immédiatement après la récolte, perd 0,26 d'humidité quand on la dessèche à 110° (1).

Le chaume sec retiré de 1 hectare de terrain pèsera par conséquent 1036 kilogr.

La paille de froment contient :

Carbone.....	48,4
Hydrogène.....	5,3
Oxygène.....	38,9
Azote.....	0,4
Sels et terre.....	7,0
	100,0

Les 1036 kilogr. de chaume de blé contiendraient :

Carbone.....	501^{kil},4
Hydrogène.....	55 ,0
Oxygène	402 ,8
Azote.....	4 ,2
Sels et terre.....	72 ,6
	1036^{kil},0

En 1839, les deux récoltes de froment, sur plante sarclée et sur trèfle, ont donné un produit moyen de 14^{hectol},84 par hectare; évaluée dans les mêmes circonstances de sol, la récolte moyenne est de 18 hectolitres, au poids de 79 kil.

Racines de trèfle.

Une surface de 1 are a donné 20 kilogr. de racines pesées après une forte dessiccation au soleil. Desséchées à l'étuve pour être pulvérisées, le poids s'est réduit à 16^{k},98.

(1) La paille ancienne ne perd plus dans les mêmes circonstances que 8 à 9 pour 100 d'eau.

Digitized by Google

100 grammes de racines en poudre ont perdu, par la dessiccation à 110°, 8^{gr},9 d'humidité. Ainsi les 20 kilogr. de racines desséchées au soleil eussent pesé 15$^{kil.}$,47. 1 hectare aurait fourni 1547 kilogr. de résidus de trèfles parfaitement secs.

En 1839, la récolte de trèfle, réduit en foin, a été bien au-dessous de la récolte moyenne.

Analyse.

3^{gr},045 ont laissé cendres....	0^{gr},391
Acide carbonique des cendres..	0 ,008
Cendres.....	0 ,383 = 12,6

0,405 ont donné acide carbonique 0,636, eau 0,196

0,638 ont donné azote 9$^{c.c.}$,5, température 9°,9, baromètre 0^{m},746.

Carbone.....	43,4
Hydrogène.....	5,3
Oxygène.....	36,9
Azote.....	1,8
Sels et terres.....	12,6
	100,0

La matière élémentaire, enfouie dans le sol par les résidus de trèfle, est donc, par hectare,

Carbone.....	671$^{kil.}$,4
Hydrogène.....	82 ,0
Oxygène	570 ,8
Azote.....	27 ,9
Sels et terres....	194 ,9
	1547$^{kil.}$,0

Chaume d'avoine.

L'avoine termine l'assolement : ses résidus n'agissent donc pas sur la rotation dont cette plante fait partie, leur

Digitized by Google

action s'exercera sur la rotation prochaine, de même que les débris organiques laissés dans la terre par l'avoine qui terminait l'assolement antérieur, ont influé sur les cultures actuelles; c'est pour cette dernière raison que les débris de l'avoine doivent être réunis aux résidus des autres cultures.

En 1839 la récolte d'avoine s'est élevée beaucoup au-dessus de la moyenne; elle a été de 2031 kilogr. par hectare. 1 are d'une sole d'avoine a fourni $9^{kil.},12$ de chaume séché à l'air; pour 1 hectare 912 kilogr.

J'adopte encore pour le chaume la composition de la paille.

La paille d'avoine séchée à l'air retient encore 0,287 d'eau lorsqu'on l'examine après la récolte. L'hectare aurait donné 650 kilogr. de chaume séché à 110°. La paille d'avoine contient :

Carbone.....	50,1
Hydrogène.....	5,4
Oxygène.....	39,0
Azote.....	0,4
Sels et terres...	5,1
	100,0

La matière élémentaire contenue dans le chaume recueilli sur 1 hectare serait :

Carbone.....	$325^{kil.},7$
Hydrogène.....	35 ,1
Oxygène.....	253 ,5
Azote.....	2 ,6
Sels et terres...	33 ,1
	$650^{kil.},0$

Je résume dans le tableau suivant les résultats rapportés dans ce Mémoire, en y joignant la quantité et la composition de l'engrais consommé dans la rotation.

Digitized by Google

NATURE des RÉCOLTES.	PRODUIT par hectare, en 1839, à Bechelbronn.	PRODUITS desséchés à 110°.	NATURE des résidus des récoltes enfouis dans le sol.	RÉSIDUS obtenus sur 1 hectare.	RÉSIDUS desséchés à 110°.	MATIÈRE ÉLÉMENTAIRE DES RÉSIDUS.				
						Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Sels et terres.
	kil.	kil.		kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Pommes de terre.	12500	2988	Fanes de pommes de terre.	2870	687	307,9	35,1	206,2	15,8	122,3
Betteraves.....	14921	1820	Feuilles de betteraves....	10472	1167	444,6	59,5	359,5	52,5	250,9
Froment (2 réc.)	2344	2004	Chaume.....	1400	1036	501,4	55,0	402,8	4,2	72,6
Trèfle-foin.....	2500	1975	Racines séchées au soleil.	2000	1547	671,4	82,0	570,8	27,9	194,9
Avoine	2031	1608	Chaume.....	912	650	325,7	35,1	253,5	2,6	33,1
	kil.	kil.		kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Sommes	34196	10395		17654	5087	2251,0	266,7	1792,8	103,0	673,8
	kil.				kil.					
Engrais employé.	49086		Engrais sec.....		10161	3637,6	426,8	2621,5	203,2	3271,9

Digitized by Google

On voit en consultant ce tableau que les résidus des récoltes, enfouis successivement pendant le cours de la rotation, représentent, en quantité, un peu moins de la moitié de l'engrais primitivement donné au terrain.

Je dis un peu moins, parce qu'il faut se rappeler que dans la somme des résidus, les feuilles de betterave et les fanes de pommes de terre ne doivent pas figurer ensemble ; l'un des résidus exclut l'autre, par la raison que les deux plantes sarclées n'entrent pas à la fois dans le même assolement.

La forte proportion de matières organiques cédée à la terre par les différentes cultures, explique donc comment on peut atteindre la clôture de la rotation, sans qu'il soit indispensable d'ajouter un supplément d'engrais en nature. Il est hors de doute que sans cette addition de matière élémentaire, la fertilité du sol s'affaiblirait beaucoup plus rapidement; car le résidu, comme je l'ai dit, de chaque culture, n'est autre chose qu'une partie de la récolte elle-même destinée à l'*enfouissage* en vert. C'est donc un véritable supplément d'engrais dont on doit tenir compte, et qu'il est possible d'évaluer maintenant.

On peut remarquer que dans l'assolement de cinq ans, sur cinq récoltes il y en a deux, celle de la plante sarclée et celle du trèfle, qui cèdent au sol des résidus abondants et riches en matière azotée; il est évident que ces récoltes agissent favorablement sur les céréales qui les suivent immédiatement. Mais les données manquent pour apprécier leur utilité spécifique dans la rotation générale. Nous voyons, par exemple, que malgré la forte proportion des résidus laissés par la betterave, cette plante affaiblit considérablement le produit du froment que l'on récolte après elle ; la pomme de terre, bien que laissant beaucoup moins de débris, paraît agir moins défavorablement. Le trèfle abandonne plus de résidus que la pomme de terre; par cela même on conçoit qu'il favorise davantage la céréale qui vient sur la terre qui l'a porté; mais, il faut bien le recon-

Digitized by Google

naître, l'effet favorable des résidus de trèfle est tellement prononcé, qu'il est hors de proportion avec ce que l'on pouvait en attendre en les comparant aux débris des deux plantes sarclées, surtout si l'on considère que ces débris sont moins azotés que ceux de la betterave. C'est que l'effet visible appréciable des résidus sur les récoltes immédiates ne résulte pas uniquement de leur masse, même en leur supposant des qualités égales. Cet effet apparent dépend surtout de l'action exercée sur le fond par les cultures qui les ont laissés. Si ces cultures ont été fortement épuisantes, on comprend que leurs débris enfouis, quelque considérables qu'ils soient, se borneront à compenser, à atténuer l'épuisement du sol, et dans ce cas l'effet utile des résidus, bien que réel, pourra passer inaperçu si on le mesure par le produit de la récolte prochaine. Si, au contraire, une culture a été peu épuisante, soit par le peu d'abondance des matières récoltées, soit parce que cette culture aura puisé dans l'air la majeure partie de ses principes élémentaires, l'effet utile des résidus sera toujours visible. Quand on discute, comme je l'ai fait dans un précédent Mémoire, la valeur relative de divers systèmes d'assolements, on évalue la quantité de matière élémentaire prise sur l'atmosphère par un ensemble de cultures; mais la méthode générale que j'ai suivie est muette lorsqu'il s'agit d'assigner à chaque culture en particulier la part qu'elle a eue au gain total. Pour répondre à cette question, dont la connaissance des résidus est un des éléments, il reste encore à déterminer, pour chacune des plantes qui font partie d'une rotation, les quantités respectives de matière élémentaire qui lui est fournie par le sol et par l'atmosphère; en d'autres termes, il reste à faire sur chaque plante, considérée isolément, ce que j'ai tenté sur leur culture collective.

J'ai pris toutes les dispositions nécessaires pour exécuter ce long travail, et dans quelques années j'espère être en mesure d'en communiquer les résultats à l'Académie.

Digitized by Google

Lettre adressée par M. Despretz à MM. les rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

Dans l'avant-dernier cahier de votre Journal (3e série, tome Ier, page 440, avril 1841), vous avez inséré un Mémoire de M. Dulong sur la chaleur animale, auquel est jointe une note dans laquelle ce savant déclare, 1° que j'étais à la séance de l'Académie dans laquelle il a lu son Mémoire; 2° qu'il est étonné que j'aie dit dans l'extrait de mon travail (*Annales de Chimie et de Phys.*, t. XXVI, page 341), que son Mémoire n'était pas publié; 3° que la similitude de nos résultats le met dans la nécessité de rappeler que les principaux résultats de son travail étaient connus avant la publication de mes recherches.

Je répondrai successivement à ces trois points :

1°. J'étais présent à la séance du 2 décembre 1822, jour de la lecture de M. Dulong. M. Thenard était alors président de l'Académie. J'avais travaillé sur la respiration et sur la chaleur animale : je crus que je devais, pour ne pas perdre le fruit de mon travail, montrer mes appareils et mes résultats au président de l'Académie, juge compétent en pareille matière. Je le priai, après la lecture de M. Dulong, de vouloir bien venir à mon laboratoire voir mon travail avec quelques détails, ce qu'il fit; et j'ai su qu'il l'a déclaré dans le comité secret du 10 février 1840, et dans celui du 28 décembre, même année. M. Gay-Lussac a joint sa voix à celle de M. Thenard : tous les membres de l'Académie se le rappellent.

2°. J'ai toujours cité M. Dulong, comme on peut le voir dans l'extrait de mon Mémoire (Journal cité), dans ma Chimie et dans ma Physique élémentaires. J'ai toujours ajouté,

Digitized by Google

il est vrai, que M. Dulong avait opéré sur l'eau, et que j'avais opéré sur le mercure.

Je n'ai pas dit que M. Dulong n'eût rien publié de son travail, puisque M. Thenard avait lu son Rapport à l'Académie, et que ce Rapport renfermait quelques résultats généraux. Ce Rapport a paru ensuite dans le Journal de M. Magendie (tome III, page 51); mais j'ai dit et j'ai pu dire que le Mémoire n'avait pas paru, ce qui était vrai, puisque ce Mémoire vient de paraître pour la première fois (*Annales de Chimie et de Physique,* avril 1841).

3°. Quant à la similitude générale des résultats dont parle M. Dulong, il va être prouvé qu'elle est loin d'être aussi complète qu'il paraissait le penser. M. Dulong recevait les gaz de la respiration dans un gazomètre à *eau;* je les recevais dans un gazomètre à *mercure.* Je le demande à tous les chimistes, à tous les physiciens, peut-on obtenir des résultats un peu certains dans un gazomètre à eau, même avec un flotteur? Ce flotteur, les parois du gazomètre sont couverts d'eau, ne doit-il pas passer dans ce liquide une quantité inconnue d'acide carbonique? De plus, comment empêcher l'erreur provenant de l'équilibre qui tend à s'établir, d'après les lois connues sur la dissolution des gaz, entre l'air dissous et le gaz de l'appareil? Je suis bien convaincu que, si l'on voulait répéter aujourd'hui les expériences sur la respiration et sur la chaleur animale, on se servirait non d'un gazomètre à eau, mais d'un gazomètre à mercure. J'oserai même ajouter que ce gazomètre à mercure serait semblable à celui que j'ai employé.

J'ai choisi le calorimètre à eau, comme Crawford, comme MM. Laroche et Bérard et comme M. Dulong, plutôt que le calorimètre à glace, dont avaient fait usage Laplace et Lavoisier dans des essais sur le même sujet. Il n'était pas naturel que je prisse l'appareil de Laplace et de Lavoisier; il n'était plus considéré depuis longtemps comme propre à l'estimation des effets de la chaleur. Je m'étais d'ailleurs

Digitized by Google

déjà servi moi-même du calorimètre à eau pour la comparaison des chaleurs latentes de diverses vapeurs.

M. Dulong a eu recours au procédé de Rumford pour se mettre à l'abri de la cause d'erreur apportée par le refroidissement ou par l'échauffement de l'appareil pendant la durée de l'expérience. A tort ou à raison, j'ai toujours condamné cet artifice, quoiqu'il fût cité avec éloge dans les cours et dans tous les ouvrages de physique. J'ai préféré employer l'eau à la température des corps environnants, et évaluer la perte des expériences particulières sur le calorimètre sans l'animal.

M. Dulong a pris pour calculer ses expériences les données fournies par Laplace et Lavoisier sur la combustion du carbone et de l'hydrogène; j'ai *déterminé* directement la chaleur développée dans la combustion du carbone et de l'hydrogène, comme le voulait le programme de l'Académie pour le prix de Physique de 1823.

Il était donc impossible que j'arrivasse aux mêmes résultats que M. Dulong; aussi n'y suis-je point arrivé. En effet, si l'on représente par 100 la chaleur totale émise par un animal dans un temps donné, on a

	CHALEUR DUE A LA RESPIRATION.	
	Limite inférieure.	Limite supérieure.
M. Dulong.....	69	80
Mon travail.....	74	90

Ainsi, d'après M. Dulong, la respiration peut représenter les $\frac{6}{10}$ de la chaleur totale; d'après moi, l'effet de la respiration peut s'élever jusqu'aux $\frac{9}{10}$ de la chaleur totale.

En résumé:

Les appareils sont différents;

Les bases du calcul des expériences sont différentes;

Les résultats numériques sont différents.

Digitized by Google

Fabrication et raffinage du borax;

PAR M. PAYEN.

Autrefois le borax brut, produit par l'évaporation de petits lacs salés, se tirait pour les besoins des arts de l'Inde, de la Chine, de la Perse, de l'île de Ceylan, de la Tartarie méridionale, de la Saxe et du Pérou; parfois, incomplétement épuré sur les lieux et expédié en petits cristaux, il arrivait en Europe sous le nom de borax demi raffiné.

L'industrie du raffinage, longtemps secrète à Venise, puis concentrée en Hollande, fut importée à Paris par les frères Lécuyer; elle offrait des difficultés qui ne furent bien appréciées et vaincues que dans ces derniers temps. Jusqu'en 1815 le borax raffiné se vendit de 7 à 8 francs le kilogramme : à cette époque commença en France la fabrication au moyen de l'acide borique de Toscane et de la soude artificielle. Dans les premiers temps du raffinage de ce borax, le petit volume et le peu de solidité des cristaux obtenus formèrent un obstacle sérieux à sa vente, firent croire à l'influence de quelques corps particuliers sur la cristallisation, et entretinrent un préjugé tel en faveur du borax hollandais, qu'il fallut, pour placer le nouveau produit, imiter non-seulement la teinte brunâtre du borax et les emballages hollandais, mais encore émousser les arêtes des cristaux, afin de produire un aspect semblable à celui que donnaient au sel étranger les frottements dus aux transports par terre. Ce dernier ne put soutenir la concurrence, qui bientôt fit abaisser de 0,50 l'ancien cours.

Alors nous étions parvenus, M. Cartier et moi, à préparer régulièrement le borax en cristaux volumineux, solides, dans des conditions bien déterminées et à l'aide

Digitized by Google

d'appareils que je vais décrire, en y ajoutant les perfectionnements plus récemment introduits, de concert avec M. Buran. J'indiquerai d'ailleurs la cause longtemps ignorée des variations remarquables du rendement en borax pour d'égales quantités d'acide borique et de soude employées, soit dans les fabriques, soit dans les laboratoires.

Matières premières. — Nous avons vu comment l'acide borique de Toscane était devenu graduellement plus impur : les produits expédiés en France ne contiennent maintenant que de 0,74 à 0,83 d'acide cristallisé ; les proportions plus fortes de matières étrangères paraissent tenir à ce que l'acide de Monte-Rotondo, moins impur, reste dans le pays pour la fabrication du borax établi à Livourne.

Les 17 à 26 centièmes de substances étrangères comprennent, dans les acides actuellement importés, de l'eau, des sulfates d'ammoniaque, de magnésie, de chaux et d'alumine ; du chlorure de fer, du chlorhydrate d'ammoniaque, des traces d'acide sulfhydrique, de l'argile, du sable, du soufre, une matière colorante jaune et une substance organique azotée, soluble dans l'alcool ; les sulfates et chlorures contenus dans l'acide borique occasionnent aux fabricants de borax une dépense notable en soude ; il en résulte du sulfate de soude et des carbonates de magnésie et de chaux. Les traces d'alumine et d'oxyde de fer forment avec les autres substances insolubles un dépôt volumineux qu'on ne peut complétement épuiser avec économie de la solution qu'il recèle.

La dépense en carbonate de soude et la perte du borax engagé dans les dépôts, les sels étrangers et les eaux-mères, déprécient d'autant plus l'acide borique déjà surchargé de frais pour le transport de ces corps étrangers.

Aux moyens que nous avons indiqués de parer à ces inconvénients, en épurant l'acide sur les lieux mêmes de la production, nous ajouterons ici qu'une dessiccation soutenue à 100°, enlevant la moitié de l'eau contenue dans

Digitized by Google

l'acide humide, porterait de 0,56 à 0,72 la proportion d'acide réel dans le produit expédié, et amoindrirait dans un même rapport tous les frais d'importation. En ajoutant les économies réalisées par ces simples améliorations, on doublerait la quantité d'acide réalisable expédiée sous le même poids, ou l'on diminuerait de plus de moitié les frais d'emballages, transports, réparations, droits, emmagasinages, etc., qui s'élèvent à environ 15 francs par 100 kilogr. au moment de l'arrivée à Paris.

La plupart des usages de l'acide borique exigent qu'il soit converti en borax; la formation même et la cristallisation de ce sel offrent d'ailleurs le moyen le plus sûr d'éliminer économiquement les corps étrangers. Enfin la forme et les caractères des cristaux donnent aux consommateurs toutes les garanties désirables.

Préparation du borax brut.

Pour traiter 1000 kilogr. d'acide borique, on emploie 1200 kilogr. de carbonate de soude cristallisé, ou l'équivalent en carbonate sec ou sel de soude du commerce, et environ 2000 kilogr. d'eau, moins la quantité qui peut être fournie soit par les eaux-mères d'une précédente opération, soit par la condensation de la vapeur appliquée au chauffage.

On fait d'abord dissoudre le carbonate de soude dans une cuve A, *fig.* 1, page 326, doublée en plomb, et chauffée au moyen de la vapeur que produit un générateur C, et que l'on introduit à volonté, en tournant un robinet, dans un tube qui plonge jusqu'au fond de la cuve, où il se contourne en cercle horizontal.

C'est dans cette partie inférieure que sont percés les trous destinés à livrer passage à la vapeur, en la dirigeant autour du fond. Lorsque la dissolution du carbonate est faite, et que la température s'est élevée à près de 100 degrés, on commence à projeter, par doses de 4 à 5 kilogr., l'acide bori-

Digitized by Google

que pulvérulent. La disposition de la cuve couverte permettrait de diriger les gaz par un tube *d* vers un condenseur D, contenant de l'acide sulfurique, ce qui pourrait être utile pour recueillir l'ammoniaque dégagée à l'état de carbonate, si l'acide de Toscane devait être longtemps encore expédié aussi impur qu'il l'est aujourd'hui.

Dans tous les cas, il est utile de tenir la cuve couverte, afin de prévenir une grande déperdition de chaleur; on doit ajouter peu à peu l'acide, pour éviter qu'une trop grande effervescence ne fasse déborder le liquide. Lorsque tout l'acide est versé, la solution doit marquer environ 21° à l'aréomètre Baumé, et la température être portée à l'ébullition, c'est-à-dire à environ 105 degrés.

On arrête alors l'introduction de la vapeur; on recouvre l'ouverture *a*, par laquelle le carbonate et l'acide ont été introduits, puis on laisse déposer pendant dix ou douze heures.

Le liquide se trouvant assez éclairci, on le soutire par la cannelle *r*, pour le faire couler dans des cristallisoirs B en bois, doublés de plomb épais, et dont la profondeur ne dépasse pas 50 centimètres.

Lorsque la cristallisation est achevée, on soutire l'eau-mère dans des réservoirs en fonte F à l'aide d'une bonde *i* en bois, doublée de plomb.

On détache alors les cristaux, agglomérés en plaques tout autour des parois, à l'aide de ciseaux en fer et de marteaux; les plaques cristallines sont mises à égoutter sur un plan incliné G, garni de plomb, et dont la pente dirige les eaux-mères dans un bassin qui correspond à la gouttière *f*.

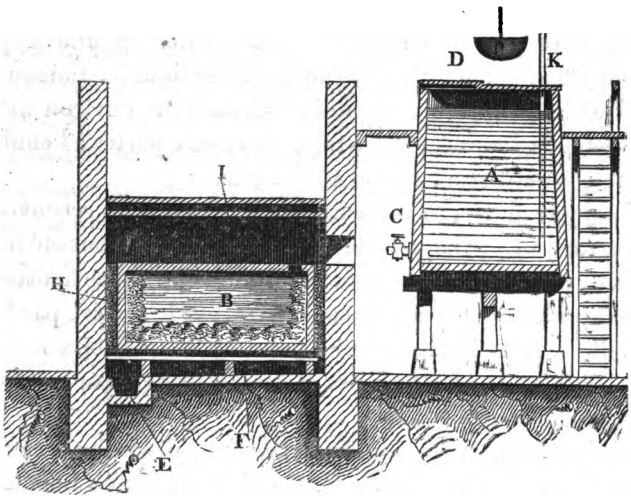
Les eaux-mères et le lavage des dépôts d'une opération précédente servent à recommencer une autre saturation (1);

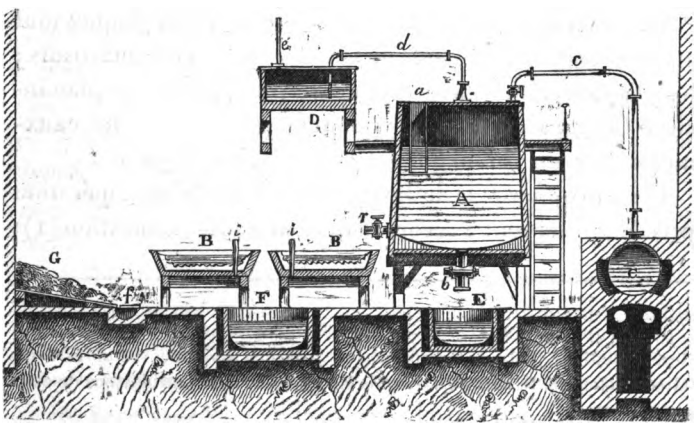
(1) Lorsque les eaux-mères sont trop chargées de sulfate de soude, chlorure de sodium, matière organique, etc., on les évapore à sec après avoir laissé cristalliser le borax à 33°, puis le sulfate de soude au-dessous de cette température.

Digitized by Google

les plaques cristallines égouttées constituent le borax brut qu'il s'agit de raffiner.

Les dépôts formés dans la cuve A sont, après la décantation du liquide, extraits par une large cannelle *b*; ils tombent dans un réservoir en fonte E, d'où on les tire pour les soumettre à des lavages.





Digitized by Google

Raffinage du borax.

Nous avons dit que la principale difficulté de cette opération tenait à la nécessité d'obtenir des cristaux volumineux et solides : le volume dépend de la masse de la solution, de la lenteur et surtout de la régularité du refroidissement; la solidité ne peut s'obtenir qu'en évitant que les cristaux tressaillent par l'action de l'air froid au moment où l'on soutire l'eau-mère; voici comment on réunit ces conditions.

La solution se prépare dans une cuve A, *fig.* 2, p. 326, doublée en plomb, et dont les dimensions suffisent pour contenir environ 9000 kilogr. de borax; la dissolution s'opère à chaud, au moyen de la vapeur amenée du générateur au fond de la cuve par un tube en plomb.

Le borax brut et les menus cristaux des précédents raffinages sont placés dans un panier en tôle P, suspendu à l'aide d'une chaîne passant sur une poulie; on a le soin de faire immerger le panier un peu au-dessous du niveau du liquide, et comme la solution tend à se précipiter en devenant plus dense, il s'établit des courants qui facilitent la dissolution, la régularisent et évitent la manipulation pénible de l'agitation du liquide.

On ajoute à chaque quintal métrique de borax environ 8 kilogr. de carbonate de soude cristallisé, et l'on porte la dissolution à la densité que représentent 21° Baumé; on fait écouler alors tout le liquide bouillant dans un cristallisoir B, construit en bois solidement assemblé, garni de plomb épais, et fermé par des couvercles également doublés de plomb.

Ces grands cristallisoirs doivent être isolés les uns des autres, afin d'éviter que les chocs, nécessaires pour enlever les cristaux, ne communiquent un ébranlement qui troublerait la cristallisation. Quelques précautions encore doivent être prises pour mieux graduer l'abaissement de la

Digitized by Google

température. C'est dans cette vue que l'on revêt les côtés d'une double enveloppe en planches jointives, et que l'on emplit de charbon en poudre l'intervalle entre le cristallisoir et sa double enveloppe; qu'enfin on garnit de deux ou trois épaisseurs d'étoffe grossière en laine le dessus du couvercle.

Au-dessous du cristallisoir se trouve, comme l'indique la figure, un dallage en pierres dures ou briques vernissées, dont la pente conduit dans un petit bassin le liquide provenant de quelques fuites dans les soudures : celles-ci sont d'ailleurs rendues plus solides, moins pesantes, et laissent toute la doublure en plomb plus librement dilatable lorsqu'on les a confectionnées en plomb même, suivant le procédé dit de la soudure *autogène*, imaginé par M. Desbassayns de Richemont.

La cristallisation s'achève en vingt-cinq ou trente jours, suivant la température extérieure. On reconnaît qu'elle est arrivée à son terme lorsque le thermomètre ne marque plus dans la solution que 25 à 30°. On se hâte alors de vider par un large siphon toute l'eau-mère, on enlève rapidement à l'éponge le liquide retenu au fond entre les sommets des cristaux, puis on abaisse le couvercle, et l'on attend de cinq à dix heures que la masse cristalline se soit mise à peu près en équilibre de température avec les corps environnants.

Alors deux hommes entrent dans le cristallisoir entièrement ouvert et détachent successivement du haut en bas, au ciseau et à coups de marteau, les cristaux appliqués contre les parois; les plus blancs se trouvent à la partie supérieure, sur toutes les parois verticales. Ils sont, vers le fond, plus volumineux, troubles et grisâtres : cette teinte ne déplaît pas aux consommateurs; toutefois on met à part les cristaux du fond, afin de les nettoyer en les séparant les uns des autres, et les criblant dans une eau-mère reposée.

Tous les cristaux doivent d'ailleurs être séparés, à l'aide

Digitized by Google

d'une petite hachette, sur une table où se fait le triage; on les passe ensuite dans un panier à clayonnage qui élimine tous les menus cristaux destinés à la refonte.

Les cristaux choisis sont emballés dans des caisses semblables à celles de Hollande, contenant net 60 kilog.

La préparation du borax raffiné sous la forme octaédrique diffère en ce que la solution doit être chargée au point de marquer 30° à l'aréomètre Baumé pour la température de 100°, elle est mise alors dans le cristallisoir : le borate octaédrique commence à se former lorsque la température s'abaisse à 79°; elle se termine à + 56°. Il faut alors se hâter d'enlever l'eau-mère au siphon, pour éviter que le borate prismatique ne se superpose au premier.

L'opération s'achève comme dans le premier cas, mais les cristaux restent tellement soudés entre eux, que, loin de s'isoler au moindre choc, ils restent réunis en plaques sonores et très-dures; il est donc facile d'en obtenir des morceaux résistants et de toutes dimensions. On sait que ce borate diffère du premier, parce qu'il contient 5 équivalents d'eau au lieu de 10, qu'il s'effleurit dans l'air humide, et que son poids spécifique est égal à 1815 au lieu de 1705.

L'eau-mère, soutirée dans de grands bassins, laisse déposer une abondante cristallisation de borax prismatique qui, égoutté et desséché, est applicable à la préparation des couvertes émaux et aux autres usages pour lesquels on doit dissoudre ce sel ou le mettre en poudre; toutefois ses formes cristallines n'étant pas assez facilement discernables pour offrir les garanties habituelles dans ce genre de commerce, on ne livre ainsi qu'aux grands consommateurs et notamment aux fabricants de faïences fines dites *porcelaines opaques*.

Le borax octaédrique se vend en plaques dont les faces n'offrent aucune apparence de facettes ni d'arêtes appartenant à des cristaux réguliers; cela tient à un ancien pré-

Digitized by Google

jugé des consommateurs, qui désignent sous le nom de borax fondu ce borate octaédrique, et croiraient recevoir du borax prismatique ordinaire si on leur envoyait des plaques offrant sur une face les saillies cristallines. On est donc dans l'usage de rompre à coups de hachette toutes ces saillies qui, cependant, eussent présenté le véritable cachet de la pureté de ce produit.

On conçoit que la formation d'un borate, contenant 0,70 de sel sec au lieu de 0,47 que renferme le borax ordinaire, a dû occasionner bien des mécomptes relativement aux rendements de l'acide dans la fabrication en grand, et même dans les essais des laboratoires, lorsque les circonstances et la nature de la formation de ces deux cristallisations différentes étaient inconnues.

RECHERCHES

Sur la physiologie de la vision (1);

PAR M. CHARLES WHEATSTONE.

(Traduit par M. BARRAL.)

PREMIÈRE PARTIE. — *De quelques phénomènes remarquables, et jusqu'à présent inaperçus, présentés par la vision avec les deux yeux.*

§ Ier.

Lorsqu'un objet est vu d'une distance assez grande pour que les axes optiques, qui y sont dirigés des deux yeux, soient sensiblement parallèles, les perspectives que l'on en prend séparément, avec chaque œil, sont identiques; l'aspect qu'il présente est donc exactement le même que si on ne le regardait qu'avec un œil. Dans de telles circonstances,

(1) Extrait des *Transactions philosophiques*, année 1838, t. II, p. 371.

Digitized by Google

il n'existe aucune différence entre la perception d'un objet solide, en sculpture ou en relief, et le dessin de perspective qui en est tracé sur un plan. Une peinture d'objets éloignés peut donc offrir une ressemblance tellement complète de ce que l'on a voulu représenter, que le tableau est pris pour l'objet original, lorsqu'on évite soigneusement tout ce qui pourrait empêcher ou troubler l'illusion. Le diorama en donne un exemple. Cette identité de l'image présentée aux deux yeux disparaît aussitôt que l'objet est tellement rapproché que, pour le voir distinctement, les axes optiques doivent converger. Alors chaque œil reçoit une perspective différente de l'objet, et la différence est d'autant plus grande que la convergence des rayons visuels l'est davantage. On peut s'en convaincre facilement en regardant alternativement avec chaque œil, tandis que l'on tient l'autre œil fermé et la tête immobile, un objet à trois dimensions (un cube par exemple), placé à une distance modérée. La *fig.* 13, *Pl. III*, représente les deux perspectives d'un cube : *a* est la perspective vue avec l'œil droit, et *b* avec l'œil gauche, le cube se trouvant environ à 7 pouces (*) directement en avant de l'observateur.

Ces phénomènes, rendus irrécusables par cette simple expérience, s'expliquent par les principes ordinaires de la perspective ; car un objet en relief, lorsqu'on le regarde séparément avec chaque œil, est aperçu de deux points de vue séparés par la droite tirée entre les deux yeux. Cependant ils ne paraissent pas avoir attiré l'attention d'aucun physiologiste ou artiste qui ait écrit sur la vision ou la perspective. L'inobservation d'un phénomène qui devait conduire aux conséquences importantes et intéressantes développées dans ce Mémoire, peut, selon moi, être attribuée à ce que le résultat final d'une telle recherche contredit un

(*) J'ai laissé aux unités de mesure, employées dans ce Mémoire, les valeurs et les dénominations anglaises. B.

Digitized by Google

principe que les auteurs qui se sont occupés de la vision ont universellement admis, savoir : que les objets ne sont vus simples que si leurs images tombent en des points correspondants des deux rétines, hypothèse que nous venons tardivement discuter. S'ils rencontrèrent parfois cette observation, ils l'abandonnèrent aussitôt, dans la persuasion que si les images des deux rétines étaient différentes dans certaines circonstances, cette différence ne pouvait être qu'assez petite pour qu'on n'eût pas besoin de la prendre en considération.

Nous comprendrons maintenant pourquoi il est impossible qu'un peintre puisse donner une représentation fidèle d'un objet rapproché d'une étendue solide, par exemple un tableau, qui ne diffère pas de l'original. Si avec les deux yeux on regarde le tableau et l'objet, les images du tableau projetées sur les deux rétines sont identiques l'une avec l'autre ; celles de l'objet au contraire sont dissemblables. Il y a donc dans ces deux cas une différence réelle entre les impressions faites sur l'organe de la vue, et conséquemment aussi entre les sensations ; il est donc impossible de confondre le tableau avec l'objet original.

J'ai parcouru les œuvres d'un grand nombre d'auteurs dont je pouvais attendre quelques observations sur le sujet qui m'occupe ; mais je n'ai trouvé qu'une seule remarque qui y eût quelque rapport : c'est dans le *Trattato della Pittura* de *Leonardo da Vinci*. Ce grand artiste, éminemment philosophe, observe « qu'un tableau, fût-il, à l'égard du dessin, de la lumière et de l'ombre, comme aussi de la couleur, exécuté avec le plus grand soin, et achevé avec la plus grande perfection, ne pourrait jamais représenter élévations et enfoncements, ou un relief avec tous ses détails, ainsi que serait un objet naturel, excepté lorsqu'il serait vu d'une certaine distance, et seulement avec un œil. En effet, dit-il, lorsqu'un objet C (*Pl. II, fig.* 1) est regardé du point A avec un seul œil, cet œil ne voit rien de ce que

Digitized by Google

contient l'espace situé derrière l'objet, et déterminé par l'ombre que projette une lumière placée en A ; si l'autre œil s'ouvre en B, il aperçoit une partie des objets cachés au premier. Il ne reste donc de caché aux deux yeux que ce que renferme l'ombre double CD, projetée par deux lumières placées en A et en B, et terminée en D ; l'espace angulaire EDG, au delà de D, est donc toujours visible pour les deux yeux. Plus l'objet C est petit et rapproché des yeux, plus aussi est petit l'espace déterminé par l'ombre double. Alors l'objet C, vu des deux yeux, est pour ainsi dire transparent ; car un corps transparent est, d'après la définition ordinaire, celui qui ne cache pas ce qui se trouve derrière lui. Mais cette assimilation n'a jamais lieu lorsqu'on regarde avec un seul œil un objet dont la largeur est plus grande que la pupille. La vérité de notre assertion est donc évidente, car une peinture cache tout ce qui se trouve derrière les objets, à cause de l'espace qu'elle occupe, et cependant il y a là des objets visibles que les yeux ne peuvent voir dans l'espace qu'on doit imaginer derrière chaque partie du tableau. »

Si Léonard de Vinci avait choisi, pour expérimenter, une figure un peu moins simple, au lieu d'une sphère un cube par exemple, il n'aurait pas seulement remarqué que l'objet cache à chaque œil une partie différente du champ de la vision ; mais il ne se serait peut-être pas présenté à son attention que l'objet lui-même donne à chaque œil une image différente. Il n'a pas été au delà, et, à ma connaissance, aucun auteur plus récent n'a repris ce sujet délaissé. Ce fait, que dans la vision d'un seul objet avec des rayons convergents il se projette deux images sensiblement dissemblables sur les deux rétines, peut donc être considéré comme nouveau dans la théorie de la vision.

§ II.

Maintenant qu'il a été établi dans le paragraphe précédent que l'âme perçoit un objet à trois dimensions par deux

Digitized by Google

impressions différentes faites sur les rétines, il se présente cette question : Quel résultat obtiendrait-on si, à la place de l'objet lui-même, on offrait simultanément à chaque œil ses projections sur une surface plane, dessinées exactement comme elles se seraient présentées isolément à chaque œil? Pour faire là-dessus une recherche fructueuse, il faut songer aux moyens de représenter ces deux images, qui doivent occuper des lieux différents, de telle sorte qu'elles se placent sur des parties identiques des deux rétines. Dans la vision ordinaire, l'objet est placé au point d'intersection des axes optiques; les images sont donc projetées sur les mêmes parties des rétines. Mais il est de même évident que deux objets parfaitement identiques projettent leurs images sur des parties correspondantes des deux rétines, lorsqu'ils se trouvent dans la direction des axes optiques, et à la même distance soit en avant, soit en arrière du point d'intersection.

La *fig.* 2, *Pl. II*, représente la position ordinaire d'un objet au point d'intersection. Dans la *fig.* 3 les deux objets semblables sont placés dans la direction des axes optiques, en avant de leur point d'intersection, et dans la *fig.* 4 en arrière du même point. Dans les trois cas on ne percevra qu'un seul objet, rapporté au point de concours des axes optiques. On remarquera que si les axes optiques se rencontrent derrière l'objet, comme dans la *fig.* 3, l'œil droit verra l'objet de droite, et l'œil gauche l'objet de gauche, et que s'ils se croisent en avant de l'objet, ce sera l'objet de droite que percevra l'œil gauche, et l'objet de gauche que percevra l'œil droit. Comme ces deux derniers cas, loin d'être naturels, exigent un effort, les yeux, qui ne sont pas habitués à de telles expériences, ont besoin d'être fixés artificiellement. On détermine l'intersection des axes optiques derrière le lieu de l'objet par deux cylindres (*fig.* 5) mobiles, et pouvant prendre diverses inclinaisons l'un par rapport à l'autre; on peut alors faire en sorte que leur direction s'accorde avec les convergences diverses des axes op-

Digitized by Google

tiques. On les fait se croiser en avant de l'objet le plus avantageusement possible au moyen d'une caisse (*fig.* 6). Les objets *aa'* sont placés l'un près de l'autre sur une planchette mobile, parce qu'il est nécessaire de les approcher plus ou moins des yeux; comme on ne les voit que par l'ouverture *bb'* de la caisse, les axes optiques se coupent en C, et l'objet de droite se projette sur l'œil gauche, tandis que celui de gauche se projette sur l'œil droit. Du reste, on facilite l'arrivée simultanée des deux images, en fixant les yeux sur la pointe d'une aiguille placée en C au point d'intersection des axes optiques. Par ces deux instruments (*fig.* 5 et *fig.* 6), les objets environnants sont cachés aux yeux; conséquemment, la réunion des images est moins difficile que si les yeux étaient à découvert et dépourvus de cet appui artificiel.

Si l'on regarde maintenant, au lieu de deux objets solides parfaitement semblables, deux perspectives du même objet dessinées d'après le mode indiqué, on ne voit que l'objet seul; ce n'est point une représentation plane de cet objet, comme paraît chacun des deux dessins regardés alternativement avec un œil. L'observateur perçoit une figure à trois dimensions, le pendant exact de l'objet qui a servi à faire les deux dessins. Pour éclaircir ce sujet, je n'aurai à poser que quelques principes des plus simples.

Lorsque deux lignes verticales voisines l'une de l'autre, mais inégalement éloignées des yeux, sont successivement regardées avec chaque œil, leur écartement rapporté à un seul et même plan semble différent : par exemple, la ligne gauche est-elle plus près des yeux, l'œil gauche perçoit un écartement des deux droites un peu moindre que celui que perçoit l'œil droit. La *fig.* 7 le montre clairement; *aa'* sont les projections horizontales de deux verticales, et *bb'* est le plan sur lequel on rapporte l'écartement différent des lignes. Si l'on figure ces deux lignes sur ce plan par deux cartes ayant pour largeurs les écartements qu'elles paraissent avoir, et qu'alors on les regarde de la

Digitized by Google

manière prescrite plus haut, l'observateur ne les aperçoit plus dans un même plan, comme elles se montrent sur les cartes à chaque œil en particulier ; mais il remarque qu'une ligne est plus près que l'autre, absolument comme se trouvaient les lignes primitives. De plus, supposez un fil rectiligne placé devant les yeux dans une position telle que l'une de ses extrémités en soit plus près que l'autre, et regardez-le avec chaque œil séparément, il semblera à chaque œil être dans une inclinaison différente par rapport à un plan vertical. Maintenant tracez sur deux cartes une droite ayant cette inclinaison apparente, et regardez les cartes de la manière prescrite, vous percevrez la droite précisément dans la position inclinée où se trouvait le fil.

De cette manière on pourra percevoir les figures à trois dimensions les plus compliquées, pourvu qu'on présente aux deux yeux les dessins des deux perspectives de l'objet. Avant de présenter toutes les expériences que j'ai faites sur ce sujet, je vais décrire un appareil qui nous permettra d'observer les faits énoncés dans ce Mémoire avec la facilité et la précision les plus grandes.

Au moyen des deux instruments déjà décrits, on force les axes optiques à se couper, soit en avant, soit en arrière du plan où se trouvent les objets. On ne peut faire en sorte que l'ajustement de l'œil pour la vue distincte à différentes distances, ajustement qui change continuellement quand varie la grandeur de la convergence des axes optiques, s'accorde tout à coup avec ce genre de vision tout à fait inaccoutumé ; il en résulte que les images que perçoivent des yeux inhabitués à de telles expériences ne se réunissent pas de suite au point d'intersection, ou bien y paraissent affaiblies et confuses. En outre, avec ces mêmes instruments on ne peut observer d'objet dont la largeur serait plus grande que la distance des deux points des axes optiques où l'on place les milieux des objets.

On évite tous ces inconvénients par l'instrument que je

Digitized by Google

vais décrire; les deux dessins, ou plutôt leurs images réfléchies, s'y trouvent au véritable point d'intersection des axes optiques; l'ajustement de l'œil s'y fait dans une condition invariable : tout dérangement apporté par les objets extérieurs est écarté, et chaque œil a un champ de vision plus vaste. Comme cet instrument doit par la suite être souvent cité, j'ai dû lui donner un nom; je me suis résolu à l'appeler de celui de *stéréoscope*, qui annonce la propriété de représenter les figures solides.

§ III.

Les *fig.* 8 et 9 représentent le stéréoscope; la première en est l'élévation, la seconde le plan. AA′ sont deux miroirs plans d'environ 4 pouces carrés, placés dans des cadres de telle sorte que leurs faces de derrière présentent un angle de 90°. A leur rencontre les deux miroirs sont assujettis sur un même pied B, ou plutôt, ce que représenterait moins bien un dessin, vers le milieu d'un planchette verticale, échancrée de chaque côté de telle façon que les yeux, placés immédiatement en avant, aperçoivent facilement les miroirs. DD′ sont deux caisses verticales qui reposent sur deux tiroirs CC′ glissant l'un vers l'autre de manière qu'elles peuvent être placées à différentes distances des miroirs. Dans la plupart des expériences qui suivent, il est nécessaire que chaque caisse se trouve à la même distance du miroir opposé. Pour atteindre ce but, j'ai employé une vis dont le filet est incliné d'un côté à droite, et de l'autre à gauche; ses extrémités s'engagent à travers les écrous *ee′* placés à la partie inférieure des caisses DD′; de cette façon, quand on tourne la tête de la vis dans un sens, les caisses se rapprochent; elles s'éloignent quand on la tourne en sens contraire. Ainsi les deux caisses sont toujours également distantes de la ligne médiale *f*. EE′ sont deux châssis qui vont et viennent dans des coulisses pratiquées contre

Digitized by Google

les caisses; on y assujettit les dessins de telle sorte que les lignes horizontales correspondantes se trouvent dans un même plan de niveau.

Maintenant que l'instrument est décrit, disons quelques mots de son usage.

L'observateur doit placer les yeux aussi près que possible des miroirs, l'œil droit devant le miroir de droite, l'œil gauche devant celui de gauche. Alors il fait mouvoir en avant ou en arrière les deux châssis DD′, jusqu'à ce que les rayons réfléchis coïncident avec les axes optiques, et donnent une image dont la grandeur apparente s'accorde avec les dessins. Cette coïncidence des rayons réfléchis aura déjà lieu, à la vérité, lorsque les châssis oscilleront de part et d'autre de leur position, et conséquemment lorsque les dessins seront vus sous un angle optique différent. Mais il n'y a qu'une seule position des dessins où l'on ne distingue au moyen de leurs deux images réfléchies qu'un seul objet de la vraie grandeur qu'il doit avoir, et sans que les yeux fassent d'efforts. Alors les deux images sont sur les rétines dans le rapport de grandeur habituel, les axes optiques ont juste l'inclinaison qui convient, et les yeux se trouvent ajustés comme ils en ont l'habitude pour la vision distincte à cette distance. La variation causée par le dérangement du rapport habituel dans les grandeurs apparentes des images réfléchies sera exposée, avec plusieurs autres phénomènes très-remarquables qui en sont la conséquence, dans une autre partie de ces recherches. Dans toutes les expériences rapportées dans ce Mémoire, je suppose que ce rapport habituel ne change pas, et que les axes optiques se coupent à environ 6 ou 8 pouces des yeux.

Si les dessins sont tous faits de telle sorte qu'ils ne conviennent qu'à cette inclinaison, l'instrument se simplifie en tant que les deux caisses DD′ sont maintenues à une distance déterminée des miroirs sans avoir recours à la vis *rl*. On peut aussi ôter les châssis, et faire mouvoir les dessins eux-mêmes dans les coulisses pratiquées aux caisses.

Digitized by Google

§ IV.

Les *fig.* de 10 à 20 (*Pl. III*) représentent des couples d'esquisses qui sont destinées à figurer un objet à trois dimensions lorsqu'on les placera de la manière indiquée dans le stéréoscope. Elles sont réduites à la moitié de la grandeur des figures réellement employées. Comme les dessins sont renversés par la réflexion dans les miroirs, je suppose que ces figures ne sont pas les images réfléchies, mais bien les dessins que l'on doit mettre dans le stéréoscope. La figure désignée par *b* est destinée au côté droit de l'instrument; elle sera réfléchie vers l'œil droit par le miroir situé en face; la *fig. a* est destinée au côté gauche. Chaque couple de dessins représente, comme cela a déjà été observé, les deux aspects différents d'un seul et même objet, vu de deux points dont l'intervalle est précisément celui des deux yeux, qu'on peut supposer de $2\frac{1}{2}$ pouces.

La *fig.* 10 (*a* et *b*), regardée dans le stéréoscope, représente une ligne située dans un plan vertical, et dans une telle inclinaison que la partie inférieure est plus près de l'observateur. Si l'on fait tourner de la même quantité, mais en sens opposé, les deux dessins autour de leur point central, la ligne réfléchie ne cesse pas d'être dans le même plan vertical, tout en suivant l'inclinaison qu'on donne aux dessins.

La *fig.* 11 représente une suite de points tous dans le même plan horizontal, mais de gauche à droite de plus en plus rapprochés de l'observateur;

La *fig.* 12, une ligne courbe tournant sa convexité vers l'observateur, et de ses deux extrémités coupant le même plan vertical;

La *fig.* 13, un cube;

La *fig.* 14, un cône dont l'axe est perpendiculaire au plan vertical du papier, et dont le sommet est tourné vers l'observateur;

Digitized by Google

La *fig.* 15, un tronc de pyramide quadrangulaire dont l'axe est perpendiculaire au papier, et la base éloignée de l'œil;

La *fig.* 16, deux cercles inégalement distants des yeux, ayant leurs centres sur la même perpendiculaire au papier, et présentant le contour d'un tronc de cône.

Les figures qui restent ne demandent pas une plus ample explication.

Je n'ai employé pour ces expériences que des esquisses, car si les figures eussent été ombrées et colorées, on aurait cru facilement que l'effet produit en dépendait ou totalement ou au moins en partie. Au contraire, l'omission des ombres et des couleurs ne permet pas de douter que l'apparence du relief ne provienne seulement de la perception simultanée de deux images produites sur la rétine. Si l'on veut avoir une représentation tout à fait fidèle de l'objet réel, les couleurs et les ombres peuvent être employées pour ajouter à l'effet. Mais le peintre doit dessiner, ombrer et peindre avec la plus grande attention, si l'observateur veut avoir une complète identité avec l'objet original. Fleurs, cristaux, bustes, vases, instruments de toutes sortes, etc., sont alors représentés d'une manière si trompeuse, que la vue seule ne peut établir de différence entre les images et les objets.

Il est remarquable que le procédé par lequel nous nous sommes familiarisés avec la forme réelle d'un objet à trois dimensions est précisément celui qu'on emploie dans la *Géométrie descriptive,* science importante que nous devons au génie de Monge, mais qui n'est encore que peu étudiée et généralement peu connue en Angleterre. Dans cette science le lieu d'un point, d'une droite ou d'une courbe, et par conséquent de toute autre figure, est complétement déterminé par cela seul que sa projection est donnée sur deux plans fixes dont la position est connue, mais qui ne sont jamais parallèles. Dans l'exposition de la géométrie descrip-

Digitized by Google

tive, on suppose ordinairement que les deux plans font entre eux un angle droit; dans la vision avec les deux yeux, l'inclinaison de ces plans est d'autant moindre que l'angle que font les axes optiques en leur point de concours est plus petit. On figure donc la vision d'un objet solide par des perspectives différentes, dont chacune correspond à un œil, et qui se confondent aux différentes distances des yeux auxquelles elles ont été prises. La perception de cette différence concourt au jugement de la distance de l'objet, quoique nous paraissions n'en être nullement instruits. Plus les plans qui ont entre eux cette corrélation sont inclinés, et plus est grande l'exactitude avec laquelle chaque point projeté sur ces plans se trouve en son lieu réel; et l'on voit alors que c'est par cette utile disposition de la nature que nous distinguons plus exactement la forme réelle des objets voisins que celle des objets éloignés.

§ V.

La permutation des dessins produit un effet très-remarquable; ainsi, quand on met dans le stéréoscope le dessin destiné à l'œil droit du côté gauche, et le dessin destiné à l'œil gauche du côté droit, on perçoit aussi une figure à trois dimensions et un relief très-distinct; mais sa forme est différente de celle qu'on observait lorsque les dessins étaient dans leur première position. De plus, cette figure est tellement disposée, par rapport à la figure précédente, que je l'appelle *inverse*. Les parties qui, dans la figure primitive, étaient les plus proches de l'observateur, sont dans la figure inverse les plus éloignées, *et vice versa*, de telle sorte que la figure semble comme retournée. Ce n'est pas cependant une inversion complète, car dans cette figure inverse, les parties les plus proches sont plus petites, et les parties les plus éloignées plus grandes qu'avant la permutation. Les dessins qui dans leur position primitive donnent un cube, présentent après la permutation un tronc de pyramide qua-

Digitized by Google

drangulaire, dont la base est plus éloignée de l'œil. La raison de ce changement est facile à trouver.

Cette inversion du relief se fait avec tous les couples de dessins de la *fig.* 10 à la *fig.* 19. Dans tous les cas où l'on fera usage de dessins aussi simples que ceux-là, on percevra la figure inverse avec la même facilité et la même promptitude que la figure primitive, parce que l'une et l'autre représentent des objets aussi habituels. Mais si l'on soumet à l'expérience des figures plus compliquées, par exemple le dessin d'un édifice, la perception n'aura plus aucune signification, parce que l'objet qui résulte de l'inversion d'un tel tableau nous est tout à fait inconnu, vu qu'il ne se rencontre pas dans la nature.

§ VI.

Il est évident que les images produites sur la rétine sont identiques, que nous regardions un objet à trois dimensions ou sa projection sur un plan, si nous supposons que le point de vue est le même dans les deux cas. Il ne peut donc y avoir aucune différence dans les phénomènes de la vision, lorsque l'on présente aux yeux deux dessins, ou bien deux objets réels, de telle sorte que, dans les deux cas, les images des rétines soient les mêmes. Les expériences suivantes démontrent l'exactitude de cette conséquence.

Je me procurai plusieurs couples de figures à trois dimensions qui étaient faites en fil de fer ou en bandelettes de bois d'ébène d'un dixième de pouce d'épaisseur environ, et qui ne représentaient que le contour ou la charpente de l'objet. Le plus souvent j'employai deux cubes de 3 pouces cubes en volume. Lorsque je plaçais ces figures devant les miroirs du stéréoscope, j'observais le phénomène suivant; je ne changeais pas du reste leur position relative :

1°. Lorsque je les plaçais de telle sorte que les réflexions sur les miroirs produisissent sur les rétines des images semblables à celles qu'aurait données un cube placé au point

Digitized by Google

d'intersection des axes optiques, l'objet aperçu était un cube en relief; 2° les plaçais-je de telle façon que dans les deux yeux il se produisît deux images complétement semblables entre elles, il n'y avait plus aucune apparence de relief, et l'on n'observait qu'une esquisse plane; 3° lorsque je leur donnais une position telle que l'image qui, dans le premier cas, s'était projetée sur la rétine de l'œil gauche par la réflexion de l'une des figures, se formât maintenant sur celle de l'œil droit, *et vice versâ*, on voyait en relief la figure inverse du cube.

§ VII.

Lorsqu'un objet symétrique, c'est-à-dire tel que sa partie droite et sa partie gauche parfaitement identiques sont pourtant inverses, est placé de manière que chaque point d'un plan, qui le divise en deux parties égales, est également distant des deux yeux, la perspective qu'il donne à l'un est naturellement un *fac simile* de celle qu'il donne à l'autre. La *fig.* 15 (*a* et *b*) représente ces perspectives symétriques d'un tronc de pyramide quadrangulaire. Les *fig.* 13, 14 et 16 sont des couples de figures d'autres objets symétriques. Cela posé, je vais décrire une expérience qui, observée avant la connaissance des principes de ce Mémoire, eût été certainement prise pour une illusion d'optique inexplicable.

Soient M et M′, *fig.* 21 (*Pl. II*), deux miroirs dont les faces antérieures fassent un angle de 90 degrés; soit A une figure plane, par exemple la *fig.* 15, faite en fil de fer ou bien avec une carte découpée de manière à ce qu'il ne reste que la forme de la figure. Si l'on place cette figure dans le plan bissecteur de l'angle des deux miroirs, les images réfléchies apparaissent derrière les miroirs en B et B′, et l'une est l'inverse de l'autre. Il est évident que si les axes optiques se coupent en C, les deux images réfléchies tombent en des points correspondants des deux rétines, et l'on perçoit une figure à trois dimensions. Retourne-t-on l'objet placé en

Digitized by Google

A, la figure inverse apparaît comme un corps solide. Ces deux expériences démontrent le phénomène remarquable de la transformation d'une figure plane en une figure à trois dimensions. Pour rendre la vision bien distincte, on peut se servir de lentilles concaves, et pour cacher aux yeux les deux images de côté, on peut placer deux écrans dans la direction de D et D'.

§ VIII.

On observe aussi l'effet de la perspective sur une assiette de métal, dont la surface a été polie sur un tour de tourneur. Quand on l'approche de la flamme d'une bougie, il en sort aussitôt une ligne lumineuse, dont une moitié semble se trouver au-dessus et l'autre au-dessous de sa surface. La direction et l'inclinaison de cette ligne changent avec la position de l'observateur; mais elle passe toujours par le centre de l'assiette. Ferme-t-on l'œil gauche, la saillie de la ligne lumineuse disparaît, et elle se confond avec un diamètre de l'assiette; ferme-t-on l'œil droit, on ne voit plus la ligne que dans la partie plane de la surface, et elle se confond encore avec un autre diamètre. Mais si l'on rouvre les deux yeux, on voit encore aussitôt la ligne saillir hors du plan (1). Cette expérience correspond à celle qui a été faite dans le stéréoscope avec la *fig.* 10; chaque œil y reçoit l'image d'une droite un peu inclinée. Il est singulier qu'un phénomène comme celui-ci, que l'on avait vu une infinité de fois, n'ait pas attiré et suffisamment captivé l'attention des physiciens. Cette observation fut une des premières remarques qui m'amenèrent au sujet de ce Mémoire.

Le docteur Smith (2), en prenant une fois une perspec-

(1) La ligne lumineuse que voit chaque œil provient de la réflexion de la lumière sur les cercles innombrables qu'a fait naître le polissage sur le tour; lorsque l'assiette n'est point grande, les réflexions successives produisent une ligne parfaitement droite.

(2) *System of optics*, tome II, pages 388 et 526.

Digitized by Google

tive avec les deux yeux, se trouva fort embarrassé par un phénomène dont il ne put trouver l'explication. Il tenait par la tête un compas ouvert devant ses yeux, de telle sorte que les pointes éloignées des yeux et dirigées vers les objets extérieurs en étaient un peu plus élevées que la tête. En regardant vers un objet éloigné, il vit le compas double. Il resserra alors les deux branches du compas jusqu'à ce que les deux pointes intérieures se réunissent, en même temps que les deux branches internes se confondaient et partageaient en deux l'angle formé par les deux branches externes. Il remarqua alors que les deux branches réunies n'étaient pas seulement plus épaisses et plus longues qu'auparavant, mais qu'elles s'étendaient de la main à l'un des objets aperçus dans l'éloignement le plus lointain. L'explication qu'en donna le docteur Smith ne s'appuya que sur la coïncidence des pointes du compas, et non sur celle des branches entières. Le phénomène est le plus distinct qu'il est possible, quand on fait l'expérience avec deux fils de fer rectilignes d'environ un pied de long. Le docteur Wells fit une observation semblable tout simplement avec deux règles, et plus tard avec deux fils de soie; elle lui parut si inexplicable d'après les théories admises, qu'elle le conduisit à proposer une nouvelle théorie pour expliquer la direction de la vision.

§ IX.

De toutes les expériences précédentes il résulte clairement qu'il y a une différence essentielle dans l'apparence des objets vus avec les deux yeux, ou seulement avec un œil; et que par la perception simultanée de deux perspectives différentes, il vient à l'âme la conviction la plus vive de l'existence d'un objet à trois dimensions. Mais comment se fait-il, dira-t-on, que les personnes qui ne voient que d'un œil aient pourtant des idées exactes des objets solides, et qu'elles ne les confondent jamais avec des images? Et comment se fait-il encore que ceux qui voient parfaitement

Digitized by Google

bien des deux yeux ne saisissent aucune différence dans les objets lorsqu'ils ferment un œil? Pour lever cette difficulté apparente, on doit considérer que, quoique la vision simultanée de deux perspectives dissemblables d'un objet amène de la manière la plus nette la perception de cet objet en relief, d'autres circonstances, d'autres apparences concourent encore à former les perceptions, circonstances à la vérité plus vagues, mais qui cependant sont moins propres à égarer le jugement, en raison de précédentes expériences. La netteté du relief résultant de deux images différentes faites sur les rétines est d'autant moindre que l'objet est plus éloigné des yeux, et elle disparaît tout à fait si, pendant l'observation, les axes optiques sont sensiblement parallèles. A cette distance, nous percevons avec les deux yeux tous les objets dans les mêmes proportions qu'avec un seul œil les objets voisins. En effet, les deux images des rétines sont alors parfaitement semblables, et par conséquent l'âme ne saisit aucune différence, que ce soient deux images identiques qui tombent sur les deux rétines, ou bien seulement une de ces deux images qui tombe sur la rétine d'un œil. Celui donc qui est privé d'un œil voit tous les objets extérieurs absolument dans les mêmes conditions qu'un autre avec les deux yeux les objets éloignés seulement. Le phénomène réel de la vision des objets voisins avec les deux yeux ne peut jamais être observé par le premier. Pour suppléer à cette impossibilité, il s'aide, sans le savoir, de quelques autres moyens qui lui apportent la connaissance exacte des objets. La mobilité de la tête est son principal secours. Dès qu'un objet a été ainsi suffisamment étudié, il demeure connu pour l'avenir. Avec la perception d'un objet solide, l'âme combine aussi les différentes apparences que lui ont fait connaître de précédentes expériences. Une seule perception laisserait peut-être des doutes, car elle pourrait provenir aussi bien d'un simple dessin, que d'un objet tout à fait différent. Mais plusieurs perceptions différentes arrivent succes-

Digitized by Google

sivement à l'âme, sans pouvoir toutes convenir à un objet autre que celui auquel elles appartiennent; de cette manière, l'objet prend son véritable caractère. On comprend maintenant que l'objet, tout en restant fixe, puisse être aperçu de plusieurs points de vue différents, en vertu de la mobilité de la tête, et que par conséquent l'image de la rétine se modifie constamment.

C'est une chose connue, que la perspective d'un tableau s'étend considérablement lorsqu'on le regarde avec un seul œil, et surtout à travers un tube, pour cacher les objets environnants qui troubleraient peut-être l'illusion. La vision se fait alors d'un point de vue convenable dans de telles conditions, et les contours, les ombres, les couleurs se projettent sur la rétine d'une telle manière, que l'on prend l'objet peint sur la toile pour un objet existant réellement dans la nature, et se trouvant à une certaine distance; en outre, tous les objets environnants qui pourraient révéler la présence d'un tableau et laisser à l'activité de l'imagination tout son jeu, se trouvent éloignés. Ce phénomène manifeste de l'observation d'un tableau avec un seul œil a été faussement attribué par quelques anciens auteurs à une concentration de la puissance visuelle dans cet œil (1).

Il y a une illusion de perspective bien connue et très-remarquable qui mérite d'être rappelée en passant, parce que la cause n'en paraît pas généralement comprise. L'image projetée sur un plan horizontal par un édifice qui a été vu et copié avec une grande inclinaison du rayon visuel, semble à un œil, qui se trouve au point de vue duquel la perspective de l'édifice a été prise, un relief parfaitement distinct; l'illusion est presque aussi complète que dans les expériences décrites

(1) Nous voyons plus puissamment avec un œil, l'autre étant fermé, qu'avec les deux yeux, parce qu'alors les *spiritus vitales* se concentrent davantage et deviennent plus puissants. En effet, lorsque nous fermons un œil et regardons avec l'autre dans un miroir, nous trouvons que la pupille de celui-ci s'agrandit. (*Œuvres de lord Bacon, Sylva sylvarum*, de la vision.)

Digitized by Google

aux §§ II, III et IV. Cet effet est dû à la manière inaccoutumée dont l'image est projetée, et qui paraît plus propre à faire naître la perception de l'objet que celle du dessin. En effet, nous voyons les objets réels pour ainsi dire de ce même point de vue; et comme ordinairement les perspectives sont prises sur un plan vertical, pour une direction du rayon visuel perpendiculaire à ce plan, nous sommes moins familiers avec les perspectives prises d'une autre manière. Le dessin d'un objet fait dans tout autre système de projection inaccoutumé produit un effet semblable.

§ X.

Lorsque nous regardons avec un œil le dessin d'une figure géométrique solide, nous pouvons le prendre pour la représentation de deux figures solides dissemblables, tantôt pour la figure que nous avons voulu représenter, tantôt pour la figure inverse (§ V). La première se rencontre souvent, la seconde rarement; aussi l'on pense à celle-là sans songer à celle-ci: cependant toutes deux se présentent dans la nature; mais habituellement cela n'a lieu que pour des figures simples. Il en résulte ce phénomène remarquable, c'est que l'on voit très-distinctement tantôt l'une, tantôt l'autre de ces figures. Mais il ne dépend pas de la volonté de l'observateur de remplacer instantanément celle qu'il voit par l'autre.

Le même phénomène se produit, mais d'une manière un peu moins précise, lorsqu'on regarde le dessin avec les deux yeux. On connaît le singulier effet que donnent les figures annexées aux problèmes du XIe livre d'Euclide. Les considère-t-on fixement, la forme de la figure solide change continuellement et indépendamment de la volonté; ainsi l'on a d'une manière permanente devant les yeux la figure inverse, quoiqu'on désire fortement voir encore la figure réelle. Cette illusion arrive souvent, et cependant je n'ai trouvé là-dessus qu'une seule remarque, c'est celle du pro-

Digitized by Google

fesseur Necker, de Genève; je la place ici littéralement (*Philosophical Magazine*, 3e série, tome Ier, page 337) :

« Le sujet sur lequel je veux attirer l'attention de mes lecteurs est une observation que je fis en regardant des gravures ou des figures de formes cristallines : je veux parler des rapides et involontaires changements qui ont lieu dans la position manifeste d'un cristal ou de tout autre corps solide figuré par un dessin. Ma pensée intime sera rendue plus claire par la figure ci-jointe (*fig.* 22). Le rhomboèdre AX est dessiné dans une telle position que l'angle A est plus près des yeux, et X plus éloigné; que ABCD est sa face antérieure, et XDC sa face postérieure. Quand on regarde cette figure à plusieurs reprises, on remarque que la position apparente du rhombe change parfois de telle sorte, que l'angle X semble plus proche et l'angle A plus éloigné des yeux, que la face ABCD est postérieure et XDC antérieure; d'où il résulte une inclinaison apparente du rhomboèdre tout à fait opposée à la première. »

Le professeur Necker attribue ce changement de la figure non pas à la mobilité de l'âme, mais à un changement involontaire dans l'ajustement de l'œil pour la vue distincte. Il suppose que, lorsque le point le plus sensible de la rétine est fixé sur l'angle A par exemple, cet angle est vu plus distinctement que le reste de la figure; il est alors naturellement pris pour le plus proche et le plus avancé, tandis que les autres points, vus moins distinctement, semblent plus éloignés et en arrière; l'inverse a lieu lorsque le point de la vision distincte est fixé sur l'angle X.

On reconnaît que ce n'est point là la véritable explication par les trois motifs suivants : 1° comme les deux points A et X sont à une seule et même distance des yeux, une fois que l'œil est ajusté pour la vue distincte de l'un, il l'est aussi pour celle de l'autre; 2° le même changement de la figure a encore lieu lorsque l'œil se dispose pour voir de plus près ou de plus loin que sa distance au des-

Digitized by Google

sin; 3° il se fait souvent le même changement pendant que l'œil fixe d'une manière permanente un seul et même angle. L'effet produit ne semble dépendre que de la disposition intellectuelle, c'est-à-dire de ce que nous avons en un moment donné l'idée ou de la figure véritable ou de la figure inverse. Si l'on a suivi avec l'œil le contour de l'une des figures, et pris ainsi l'idée nette de cette figure, on peut la fixer plus longtemps; mais cela ne se fait pas sans quelque exercice, pas plus que la permutation arbitraire de la figure. Ces essais réussissent mieux, comme nous l'avons déjà remarqué, lorsqu'on ne regarde la figure qu'avec un œil.

Une telle illusion ne peut avoir lieu lorsqu'on regarde avec les deux yeux un objet à trois dimensions sous un angle visuel sensible, parce qu'alors les images différentes des deux rétines empêchent toute possibilité d'erreur. Lorsqu'au contraire on voit un objet d'une telle distance, que les deux images sont presque identiques, et, qu'en outre, on peut donner une double explication de l'image, qui alors est pour ainsi dire unique, cette illusion peut bien se présenter. C'est ainsi qu'une affiche fixée à une planchette, et élevée sur une route au moyen d'un piquet, lorsqu'elle est vue de loin et précisément dans une position un peu inclinée, semble souvent dans l'inclinaison inverse. On pourrait encore citer un grand nombre de cas semblables, mais celui-ci suffit pour rappeler les autres. Du reste, on doit remarquer que quand il se rencontre des ombres ou d'autres circonstances propres à fixer le jugement, ces illusions ne se produisent pas.

§ XI.

Cette incertitude du jugement qui permet de voir alternativement dans un dessin deux figures différentes, donne souvent lieu à une perception inexacte des objets regardés avec un seul œil. L'inversion apparente du relief d'une pierre en une entaille, et d'une pierre profondément gra-

Digitized by Google

vée en une saillie de pierre précieuse, est une illusion d'optique bien connue. Mais il me semble qu'on n'est bien fixé ni sur l'explication de cette apparence, ni sur les circonstances au milieu desquelles se fait l'inversion.

Cette singulière illusion, sur laquelle s'est beaucoup portée l'attention, fut d'abord observée dans une des premières séances de la *Royal Society* (1). Plusieurs membres de cette compagnie regardèrent l'empreinte d'une pièce d'or toute neuve au moyen d'un microscope composé; quelques-uns la virent en creux, d'autres en relief, comme elle était vraiment. Le professeur Gmelin, de Wurtemberg, a publié un Mémoire sur ce sujet dans les *Transactions philosophiques*, année 1745. Il a fait ses expériences avec le télescope et le microscope composé, qui donnèrent bien l'inversion, mais non, comme il le remarque, dans tous les cas, en tout temps et pour tous les yeux. Il s'efforça de trouver quelques-unes des circonstances de ce phénomène. « Mais pourquoi se passe-t-il ainsi, dit-il, je n'ai pu réussir à me l'expliquer. »

Sir David Brewster explique cette illusion de la manière suivante (2) : « Lorsqu'un cachet profondément gravé est éclairé par une fenêtre ou une bougie, l'ombre est naturellement portée du côté d'où vient la lumière. Si maintenant le cachet est renversé par une ou plusieurs lentilles, de telle façon qu'on voie l'image gravée en sens opposé, son ombre est aussi vue du côté opposé à la fenêtre. Mais nous savons bien de quel côté est la fenêtre, et qu'un objet où l'ombre se trouve portée du côté le plus éloigné de la lumière est nécessairement convexe ou en relief; c'est pour cela qu'instantanément nous prenons l'image creusée du cachet pour un bas relief. La démonstration d'une figure en bosse, que nous apporte ainsi le sens de la vue, prévaut sur la

(1) *Birch's history*, tome II, page 348.
(2) *Natural Magick*, page 100.

Digitized by Google

connaissance d'une figure en creux que nous a donnée plus exactement le sens du toucher. L'illusion est donc occasionnée, dans cette expérience, par la persuasion où nous sommes de la vraie direction dans laquelle le cachet est éclairé ; car si l'image n'était pas seule renversée, si la fenêtre se trouvait aussi placée dans une position opposée, cette illusion d'optique n'aurait point lieu. Elle est donc, d'après ma manière de voir, le résultat de l'activité de notre jugement, qui se trouve ici guidé par la connaissance que nous avons de la liaison de l'ombre et de la lumière avec la forme des corps. »

Cette manière de voir n'explique pas complétement le phénomène, car elle suppose l'objet renversé et éclairé dans une certaine direction. Mais le relief subit cette même mutation lorsqu'on le regarde à travers un tube ouvert, sans lentille qui le renverse, et lorsque toutes ses parties sont également éclairées. La véritable explication est, je crois, la suivante : figurons-nous deux pierres taillées, l'une en relief, l'autre en creux, représentant toutes deux le même objet, de telle sorte que les cavités de l'une correspondent exactement aux saillies de l'autre ; il est facile de reconnaître que ces deux pierres donnent les mêmes images sur les rétines. Aussi quand on les regarde avec les deux yeux, il est impossible de confondre l'image en relief avec l'image en creux, d'après les raisons suffisamment développées plus haut. Mais, au contraire, quand on ne les regarde qu'avec un œil, le jugement manque d'une base certaine, savoir, de la présence sur chaque rétine d'une image différente. L'imagination supplée à cette absence, et nous voyons conséquemment l'image de l'objet en relief ou en creux, absolument comme cela se présente d'abord à notre esprit. Sans doute, dans ces cas, d'autres circonstances surviennent pour exercer quelque influence sur le jugement ; ainsi le relief ou le creux se présentent parfois, parce que nous savons à l'avance la direction dans laquelle l'ombre doit se porter. On doit donc réellement attribuer

Digitized by Google

ce phénomène à l'indécision du jugement qui résulte du défaut de points d'appui pour garantir le raisonnement.

Lorsqu'on s'occupe d'observations microscopiques, il faut bien se tenir en garde contre les illusions de cette nature. Selon M. Raspail (1), la cavité que laisse la cristallisation pyramidale du *sel commun*, semble, quand on la regarde au moyen d'un microscope, un tronc de pyramide en relief. Il recommande deux méthodes propres à corriger l'illusion. La première consiste à amener successivement au foyer de l'instrument les différentes parties du cristal : si la pyramide est en relief, son sommet se placera au foyer avant la base; si elle est creuse, le contraire aura lieu. La seconde consiste à concentrer beaucoup de lumière sur le cristal placé dans le champ de la vision d'un microscope, et à examiner alors quelles faces de la pyramide sont éclairées. Pour cela on fait usage d'un microscope composé, afin de prendre en considération l'inversion de l'objet.

Le relief présente surtout une inversion remarquable, lorsqu'on regarde avec un seul œil la charpente d'un cube dont on montre successivement toutes les faces. Tant que l'on perçoit réellement la forme du cube, on ne voit, tandis qu'on le tourne et le retourne, dans les variations résultantes de son image, que les différents aspects d'un seul et même objet. Mais il n'en est pas ainsi dès que l'attention est captivée par la figure inverse; alors la série des apparences successives qu'on observe n'a plus aucun rapport avec un objet qui présenterait tous ces aspects, et par suite la figure revêt une forme continuellement variable.

§ XII.

J'ai suffisamment prouvé jusqu'ici que des objets dont les images ne tombent pas en des points correspondants des

(1) *Nouveau système de Chimie organique*, 2me édition, tome I, page 333.

Digitized by Google

deux rétines, paraissent néanmoins simples. Je vais maintenant décrire, au contraire, une expérience qui démontre que des images identiques, qui tombent en des points correspondants des rétines, paraissent doubles et placées en des lieux différents.

Lorsque, dans le stéréoscope, on présente une ligne verticale à l'œil droit, et à l'œil gauche une ligne un peu inclinée par rapport à la direction du fil à plomb (*fig.* 23), on voit, comme cela a été exposé plus haut, une seule ligne dont les extrémités semblent se trouver à des distances différentes des yeux. Que maintenant sur la feuille destinée à l'œil gauche, on mène, par le milieu de la droite inclinée qui s'y trouve, une verticale plus déliée qui corresponde exactement en position et en longueur à la ligne tracée sur la feuille destinée à l'œil droit; qu'ensuite on regarde les deux feuilles dans le stéréoscope, ces deux grosses lignes, dont chacune n'est vue que d'un œil, se recouvriront, et la droite unique qui en résultera semblera dans la même position qu'elle occupait auparavant. Mais la droite déliée qui tombe sur des points de la rétine correspondants à ceux de l'œil droit qui reçoivent la grosse verticale, paraît en un lieu différent. Elle se trouve à l'intersection du plan visuel de l'œil gauche qui contient la droite déliée, avec le plan visuel de l'œil droit qui contient la grosse ligne.

Cette expérience démontre en même temps que la liaison physiologique des points correspondants des deux rétines supposée nécessaire n'existe pas invariablement, principe qu'ont avancé et soutenu tant d'auteurs.

§ XIII.

Phénomènes où les images faites sur les deux rétines sont différentes.

Nous allons maintenant rechercher l'effet qui résulte de ce que des images identiques par la forme, différentes par

Digitized by Google

la grandeur, se placent sur des parties correspondantes des rétines. Dans ce but, on dessine sur deux cartes deux carrés ou deux cercles dont la grandeur est sensiblement, quoique peu différente, et on les place dans le stéréoscope, de telle sorte que les images réfléchies paraissent être également distantes des yeux de l'observateur. On reconnaît alors que les deux images, malgré la différence des dessins, se réunissent encore, et ne fournissent qu'une unique perception au sens de la vue. La limite des différences de grandeur en deçà de laquelle se produit généralement l'image unique est déterminée par l'emploi de deux dessins de grandeur égale, dont l'un reste constamment à la même distance de l'œil, tandis que l'autre s'en éloigne jusqu'à que son image réfléchie ne pénètre plus dans l'œil. Cela arrive lorsqu'on éloigne la vis de l'instrument, et ainsi tire un peu l'un des tiroirs horizontaux C (*fig.* 8) sans toucher à l'autre.

Cette fusion de deux images de différente grandeur en une seule sera complétement démontrée par cette expérience, si l'observateur n'est même pas en état de saisir quelle différence existe entre la grandeur apparente de chaque image réfléchie vers chaque œil. Pour trancher cette question, laissons de côté le stéréoscope, et disposons l'expérience de telle sorte que les trois images soient vues à la fois; nous l'obtiendrons de la manière suivante. Les deux dessins sont placés l'un à côté de l'autre dans un même plan et directement en avant des yeux; les axes optiques doivent se couper soit en avant des dessins, comme dans la *fig.* 4, soit en arrière, comme dans la *fig.* 3. Ainsi les trois images sont vues en même temps, l'image des deux yeux au milieu, et les images de chaque œil à ses côtés. De cette façon, on est convaincu que l'image vue avec les deux yeux a manifestement la moyenne grandeur des deux images voisines, qui ne sont vues chacune qu'avec un œil.

Quand les dessins sont trop inégaux, la réunion des deux images n'a plus lieu. Il semble qu'elles ne se confondent ja-

Digitized by Google

mais, lorsque l'inégalité des dessins est plus grande que la différence des deux images faites sur les rétines par un objet regardé dans une direction aussi inclinée que possible, c'est-à-dire lorsque les yeux sont fixés de côté, soit à droite, soit à gauche, autant que cela se peut sans leur faire pourtant éprouver aucune violence. Si les deux images de grandeur différente faites sur les rétines ne se confondaient pas, on ne pourrait voir simple chaque objet que si les axes optiques se coupaient directement en avant des yeux, c'est-à-dire au milieu du champ de la vision. Alors seulement en effet la grandeur des images faites sur les rétines des deux yeux peut être la même, parce que les deux axes optiques sont dans leur convergence également inclinés sur la base de l'angle visuel (ligne droite menée entre les centres des deux yeux, comme dans la *fig.* 2). S'ils sont au contraire inégalement inclinés sur cette base (*fig.* 24), la distance de l'objet à chaque œil est aussi différente, et conséquemment les images ont une grandeur différente sur les deux rétines. Quand on place en A une pièce de monnaie, *fig.* 24, et que les axes optiques se coupent au point C plus rapproché, elle paraît double, et l'image de l'œil gauche est notablement plus petite que l'autre.

§ XIV.

Phénomènes où des objets de forme différente donnent leurs images sur des parties correspondantes des deux rétines.

Lorsque nous regardons pendant un temps assez long un objet avec l'œil droit seulement, nous le percevons sans aucune interruption; si nous en regardons un autre différent avec l'œil gauche, nous le percevons également d'une manière permanente. On devrait donc s'attendre à ce que deux objets présentés chacun pendant le même temps à chaque œil donnassent sur les rétines des deux yeux des images qui pour ainsi dire se recouvrissent constamment. Mais le résultat ne répond point à cette attente.

Digitized by Google

Lorsqu'on regarde en même temps la *fig.* 25 *a* avec un œil et la *fig.* 25 *b* avec l'autre, le cercle commun aux deux figures demeure invariable, tandis que la lettre qui s'y trouve change alternativement de telle sorte que l'on voit tantôt celle que regarde l'œil droit, tantôt celle que regarde l'œil gauche. Lorsque le changement commence, la lettre jusque alors perçue se brise en plusieurs pièces avec lesquelles se mêlent les parties de l'autre lettre qui est sur le point de paraître, et bientôt après cette dernière se forme et apparaît dans sa perfection. Quant à déterminer quelle lettre doit paraître, cela ne semble pas un acte volontaire; mais la durée du phénomène dépend de causes que nous pouvons faire naître arbitrairement. Lorsque les deux figures sont également éclairées, elles changent ordinairement à périodes égales; mais si l'une est plus éclairée que l'autre, la plus obscure se voit moins longtemps. J'ai fait ordinairement ces expériences avec l'appareil représenté *fig.* 6. Lorsqu'on regarde plusieurs figures plus compliquées dans le stéréoscope, les mutations se font diversement entre leurs parties détachées.

Au sujet traité dans ce Mémoire se rattachent intimement quelques faits qui furent déjà souvent l'objet d'observations : je veux parler des expériences faites d'abord par Du Tour, dans lesquelles deux couleurs différentes tombent sur des parties correspondantes des deux rétines. Lorsqu'on présente à l'œil droit un disque bleu, et à l'œil gauche un disque jaune, de telle sorte que les deux images colorées tombent sur des parties correspondantes des rétines, le disque ne paraît pas vert comme cela serait si les deux couleurs s'étaient mélangées avant d'arriver aux yeux; mais l'observateur perçoit les deux couleurs de telle sorte que le disque est alternativement recouvert par l'une ou par l'autre en entier ou en partie. De même on ne voit pas la moindre trace de violet, s'il tombe du rouge sur une rétine et du bleu sur l'autre; de même encore point d'oranger par du

Digitized by Google

rouge et du jaune. Ces expériences peuvent se faire commodément en plaçant dans le stéréoscope les disques colorés; cependant elles furent faites habituellement en regardant à travers des verres différemment colorés un disque blanc.

Selon quelques auteurs, lorsque chaque œil voit une couleur différente, on perçoit la couleur résultant du mélange, ce qui est contraire à l'observation. Les docteurs Reid et Janin (1) sont tombés dans cette erreur, qui provient sans doute de ce qu'ils conclurent par analogie, sans avoir expérimenté, et sans chercher à vérifier leur résultat.

§ XV.

Parmi toutes les questions relatives à la vue, il n'y en a aucune qui ait été autant débattue que celle de la simplicité des objets vus avec les deux yeux: c'est pourquoi je vais donner dans ce Mémoire un court aperçu des différentes théories que les physiologistes ont proposées pour l'expliquer, et avec lesquelles ont un rapport direct les observations que je dois placer dans le Mémoire suivant.

La loi de la direction dans laquelle on voit avec un seul œil a été différemment énoncée par plusieurs auteurs: quelques-uns ont admis, avec les docteurs Reid et Porterfield, que chaque point extérieur est vu dans la direction d'une ligne qui, partant de son image sur la rétine, passe par le centre de l'œil; d'autres ont supposé, avec le docteur Smith, que la direction du regard se confond avec l'axe du cône lumineux qui, partant de l'objet, vient frapper l'œil. D'Alembert, qui ne connaissait qu'imparfaitement la densité et la puissance des milieux réfringents de l'œil, démontra mathématiquement que, d'après ces deux explications, la grandeur apparente des objets devait être très-différente, et conclut que les objets ne sont vus dans aucune

(1) *Enquiry*, section XIII.

Digitized by Google

de ces directions, mais plutôt dans la direction d'une ligne joignant un point de l'objet et l'image de ce point sur la rétine. Il ajoute pourtant qu'il ne saurait donner la raison de cette loi. Sir David Brewster, muni de connaissances plus exactes, a fait voir que ces trois lignes sont si rapprochées les unes des autres que, « avec une inclinaison de 30° une ligne perpendiculaire à la rétine au point impressionné passe par le centre de l'œil, et ne diffère pas de la vraie direction de la vision de plus d'un demi-degré, déviation trop petite pour porter préjudice à la vision en ligne droite de l'objet. » C'est pour cette raison que nous admettrons dans nos recherches postérieures le principe suivant posé par cet éminent physicien : « Comme le globe de l'œil est à peu près sphérique, toutes les lignes qui sont perpendiculaires à la rétine passent par un même point, c'est-à-dire par le centre de la surface sphérique de la rétine. A cause de cela, ce point peut s'appeler le centre des rayons visuels, car chaque point de l'objet est vu sur la direction d'une ligne qui joint ce centre et le point regardé. »

Il est évident que le résultat de la recherche de l'explication de la simplicité des objets vus par les deux yeux, ou en d'autres termes la loi de la direction du regard pour les deux yeux ne doit rien contenir qui ne soit d'accord avec la direction du regard pour un seul œil.

C'était l'opinion d'Aguilonius que tous les objets vus au moyen des deux yeux à la fois paraissent dans le plan de l'horoptère. L'horoptère, dit-il, est une ligne menée par le point de rencontre des axes optiques parallèlement à la droite qui joint les centres des deux yeux. Le plan de l'horoptère passe par cette ligne, et est perpendiculaire à la bissectrice de l'angle des axes optiques. Tous les objets qui se trouvent dans ce plan doivent, d'après son explication, paraître simples, puisque les lignes de la direction suivant laquelle se voit un point quelconque d'un objet se coupent dans ce plan et point ailleurs. Mais maintenant, puisque ces

Digitized by Google

lignes ne peuvent concourir qu'en un point, il résulte naturellement de l'hypothèse que tous les objets qui ne se trouvent pas dans le plan de l'horoptère paraîtront doubles, car le point où concourent les lignes de la direction visuelle est alors placé soit en avant, soit en arrière. Cette opinion fut aussi soutenue par Dechales et Porterfield; mais elle est erronée; je crois en avoir donné assez de preuves en démontrant que des objets qui, lors de la rencontre des axes optiques, se trouvent en quelque point placé soit en avant, soit en arrière du plan de l'horoptère, paraissent aussi bien simples que s'ils étaient dans ce plan.

La nouvelle théorie du docteur Wells *sur la direction de la vision* était une modification de la manière de voir précédente. Cet ingénieux auteur avance, avec Aguilonius, que les objets situés dans le plan de l'horoptère sont les seuls qui paraissent simples, et conséquemment soient doublés lorsqu'ils se trouvent en avant ou en arrière du même plan. Il chercha cependant à rendre la simplicité de la vision des objets situés dans le plan de l'horoptère dépendante de principes tout autres, d'où il conclut à la vérité, à peu près comme Aguilonius, que les objets qui sont doublés ne paraissent jamais être dans le plan de l'horoptère, mais en d'autres lieux tout à fait déterminés au moyen de ces principes. Le docteur Wells fut conduit à sa nouvelle théorie par une observation due au hasard, et qu'il ne pouvait s'expliquer par aucune manière de voir admise sur la direction de la vision. Du reste, il semble ignorer que cette même observation a déjà été faite avant lui par le docteur Smith. Je l'ai rapportée au § VIII, et c'est la seule qui ait été exposée sur la perception des objets en relief vus avec les deux yeux avant mes recherches sur ce sujet. La théorie du docteur Wells semble avoir été si peu connue, qu'aucun auteur postérieur n'a entrepris soit de la sanctionner, soit de la réfuter. Il serait inutile de discuter ici les principes de cette théorie; elle n'aurait pour application qu'un seul cas particulier, et

Digitized by Google

ne s'accorderait pas généralement avec les lois d'où ce cas dépend, comme cela a déjà été démontré. Cependant, malgré d'inexactes opinions, le chapitre « sur la simplicité de la vision avec les deux yeux » contient un grand nombre d'expériences et remarques intéressantes, dont la vérité est indépendante de la théorie qu'elles servent à démontrer.

La théorie la plus répandue est l'hypothèse que l'objet paraît simple par cela seul que son image tombe en des points correspondants des deux rétines, c'est-à-dire en des points qui occupent une même position, et sont à une même distance du centre de la rétine. Cette théorie suppose que les images projetées sur les rétines sont parfaitement semblables l'une à l'autre, afin que les points correspondants des images tombent en des points correspondants des rétines. Les auteurs, d'accord sur ce principe, sont fort partagés lorsqu'il s'agit de savoir pourquoi, d'après cette loi, on voit les objets exactement à leur place, ou bien simples. Selon le docteur Smith, cela ne dépend que de l'habitude ; et il explique la raison pour laquelle les yeux sont habituellement dirigés vers un objet de telle sorte que les images tombent en des points correspondants des rétines de la manière suivante : « Lorsque nous regardons tranquillement un objet, nous dirigeons par habitude les axes optiques vers le point que nous voulons voir, parce que les images qui tombent vers le milieu de la rétine sont plus distinctes que celles qui tombent sur d'autres parties ; et comme les images de l'objet entier sont identiques l'une avec l'autre, et toutes deux placées de même autour de l'axe optique, il en résulte que les images des divers points de l'objet tombent en des points correspondants des rétines. »

Après un long Mémoire sur ce sujet, le docteur Reid arrive aux conclusions suivantes : « Qu'un objet qui se projette sur le centre de la rétine, ou sur des points semblablement placés par rapport à ce centre, paraît en son lieu

Digitized by Google

en vertu d'une propriété inhérente à la nature de l'œil de l'homme ; que les explications de cette propriété les plus vraisemblables, qu'on a essayées jusqu'à présent, sont insuffisantes ; qu'elle est soit une loi propre de la vision même, soit la conséquence d'une loi plus générale qui n'a pas encore été trouvée. »

D'autres partisans de cette théorie ont regardé la correspondance ou l'identité des points des rétines comme résultant de la structure de l'œil, c'est-à-dire d'une certaine combinaison des nerfs ; parmi eux se rangent Galen, le docteur Briggs, sir Issac Newton, Rohault, le docteur Hartley, le docteur Wollaston, et le professeur Muller.

Quelques-uns des défenseurs de cette théorie ont pensé, ou plutôt ont avancé sans y réfléchir qu'elle n'est nullement en contradiction avec la loi d'Aguilonius. Mais une observation superficielle suffit pour montrer que ces deux théories ne peuvent exister à la fois ; car les lignes correspondantes de la vision, c'est-à-dire les lignes qui aboutissent à des points correspondants des deux rétines, ne peuvent ici se rencontrer dans le plan de l'horoptère que lorsque les axes optiques sont parallèles, et que ce plan se trouve à une distance infinie des yeux. Quelques auteurs allemands (1) ont récemment cherché quelle était la courbure de la ligne sur laquelle les objets paraissent simples lorsque les axes optiques sont dirigés vers un point donné. Cette recherche a été faite dans l'hypothèse que les objets ne paraissent simples qu'autant qu'ils se projettent en des points correspondants des rétines. Ils ont obtenu un fort beau résultat, qu'il doit m'être permis de citer ici, puisqu'il n'a encore été publié dans aucun ouvrage anglais.

Soient B et L, *fig.* 26, les deux yeux ; CA, C'A les deux axes optiques convergents en A ; et CABC' un cercle pas-

(1) Tortual, *les Sens de l'homme ;* Munster, 1827. — Bartels, *Recherches sur la physiologie de la vision ;* Berlin, 1834.

Digitized by Google

sant par le point de convergence A et les points C, C', centres de la direction de la vision. Les lignes qui, partant de la circonférence de ce cercle, sont menées par les centres des deux yeux C, C', rencontrent ces deux rétines en des points correspondants D, D'. En effet, les deux angles ACB et AC'B étant égaux, il en est de même de DCE et D'C'E'. Chaque point de la circonférence du cercle C'ABC paraîtra donc simple conformément au principe hypothétique de la théorie, que les axes optiques soient dirigés vers A ou vers tout autre point de la circonférence.

Je donnerai encore deux autres propriétés de ce cercle : 1° l'arc compris entre deux points de la circonférence renferme précisément un nombre de degrés double de celui qu'intercepte son image sur la rétine, de telle sorte qu'un objet qui, par exemple, occupe 180° du cercle de la vision simple, n'occupera que 90° sur la rétine. En effet, l'angle DCE ou D'C'E' est au centre, et l'angle BCA ou BC'A est à la circonférence d'un cercle, et il en résulte nécessairement la conséquence énoncée ; 2° les axes optiques peuvent concourir en un point quelconque de la circonférence, et faire toujours entre eux le même angle ; car les angles CAC' et CBC' sont égaux.

D'après le docteur Young et d'autres auteurs qui se sont occupés avec succès de la vision, le centre de la direction de la vision, ou le point où se croisent les rayons efficaces est dans l'œil à la fois le centre de la surface sphérique qui forme la rétine et de la surface sphérique plus petite qui forme la cornée. Dans la *fig.* 26, pour plus de simplicité, R ou L ne représente que la sphère qui forme la rétine, ce qui est tout à fait suffisant pour le développement du principe.

Les raisons appuyées sur l'expérience, et exposées dans ce Mémoire, qui contredisent la théorie d'Aguilonius, me permettent aussi de rejeter la loi de la correspondance des points des deux rétines, comme étant une explication inexacte du phénomène de la simplicité de la vision. D'après

Digitized by Google

la première théorie les objets ne peuvent paraître simples que s'ils se trouvent dans le plan de l'horoptère ; d'après la dernière ils ne le peuvent qu'autant qu'ils sont sur la circonférence de la vision simple : ces deux principes sont en contradiction avec la vision des objets en relief, regardés avec les deux yeux. En effet, les points qui déterminent et représentent l'objet paraissent simples, quoiqu'ils se trouvent à différentes distances en avant des yeux. En outre, l'opinion admise par tous les partisans de la théorie de la correspondance des points des rétines, savoir, que les deux images faites sur les rétines sont exactement égales, dans tous les cas, comme dans celui où les axes optiques sont parallèles, est entièrement et absolument contraire à la vérité; je l'ai déjà suffisamment démontré.

Gassendi, Porta, Tacquet et Gall ont avancé que, quoique les deux yeux soient ouverts, nous ne voyons cependant qu'avec un seul œil. D'après leur opinion, un œil est comme en repos, et ne prend aucunement garde à l'objet, tandis que l'autre se trouve dans l'activité la plus attentive. Cette hypothèse est suffisamment réfutée par cela seul que nous voyons double un objet aussitôt que l'un des axes optiques prend une direction différente de celle de l'autre, comme par exemple quand on louche, ou bien quand on dérange un peu avec le doigt le globe de l'un des yeux. De plus, dans beaucoup de cas que j'ai exposés et expliqués plus haut, d'une action simultanée sur les deux rétines, il résulte une perception différente de celle qui provient d'une impression faite sur un seul œil. L'une, en effet, donne l'idée d'une image plane; l'autre celle d'un objet en relief : cela ne pourrait arriver si nous ne voyions qu'avec un œil.

Du Tour (1) soutint, à ce sujet, que quoique nous voyions parfois simultanément avec les deux yeux, l'âme cependant

(1) *Act. Par.*, 1743. M., p. 334.

Digitized by Google

ne reçoit nullement une impression simple de deux points correspondants des deux rétines. Il fut conduit à émettre cette opinion par le fait développé § XIV. Il serait difficile de le combattre par l'expérience; tout ce que l'expérience donne en faveur de cette opinion, et ce que d'autre part elle apprend en effet sur la disparition des objets dans les épreuves qu'on fait subir à un œil, consiste seulement en ce que l'attention se détourne de l'impression faite sur une rétine, lorsque les impressions des deux rétines peuvent être facilement combinées de manière à donner une perception qui corresponde à l'idée de quelque objet extérieur. Mais il n'en résulte absolument aucun fait qui permette de présumer que l'âme ne puisse pas donner son attention aux impressions produites simultanément sur les deux rétines, lorsque toutes deux elles s'accordent à donner une seule et même perception.

Une idée fort originale a été récemment avancée par M. Lehot (1). Il cherche à prouver que les images se font avec leurs trois dimensions dans l'humeur vitrée, où nous les percevons au moyen des nerfs qui y sont répandus. Cette théorie expliquerait, il est vrai, la simplicité de la perception des objets vus en relief par les deux yeux; mais elle laisserait tout à fait inexpliqué ce fait, que nous percevons un objet en relief lorsque deux dessins de cet objet sont présentés aux yeux. Nous pourrions bien moins encore, au moyen de cette théorie, concevoir une différence dans le relief des objets, lorsque nous les regardons avec un œil ou avec les deux yeux, et cependant cette différence existe. Du reste, les preuves de la perception des objets extérieurs, au moyen des images faites sur les rétines, sont si nombreuses et si convaincantes, que l'on peut se contenter de jeter un regard sur toute supposition contraire. Il sera donc suffisant de citer encore deux théories qui placent le siége de la vi-

(1) *Nouvelle théorie de la Vision;* Paris, 1823.

Digitized by Google

sion dans l'humeur vitrée. M. Vallée (1), sans nier l'existence des images sur les rétines, s'est démontré que nous voyons le relief d'un objet au moyen d'un foyer placé dans l'humeur hyaloïde. M. Raspail (2), dans un assez long Mémoire, a mis au jour cette singulière hypothèse, que l'image de l'objet n'est située ni dans l'humeur vitrée, ni sur la rétine; mais qu'elle est perçue au foyer d'un système lenticulaire qui compose l'œil.

§ XVI.

Il me reste encore à rechercher pourquoi deux images différentes faites sur les rétines des deux yeux donnent la perception d'un objet en relief. Présentement je ne me hasarde pas encore à résoudre parfaitement cette question; cela n'est peut-être pas aussi facile qu'il pourrait le sembler au premier abord; c'est, au contraire, un sujet très-compliqué. Je ne ferai que déduire une espèce d'explication très-frappante et peut-être possible, et je montrerai qu'elle n'est pas suffisante pour expliquer l'ensemble de ce phénomène.

On peut admettre que nous voyons en un moment avec une précision parfaite un point du champ de la vision, le point sur lequel sont dirigés les axes optiques, tandis que nous ne voyons les autres points qu'indistinctement; que l'âme ne perçoit pas si ces points sont simples ou doubles, et que par conséquent on n'aura perçu l'objet tout entier que lorsque le point de concours des axes optiques se sera porté sur un nombre suffisant de points pour nous mettre en état de nous faire une juste idée de sa forme.

Que les points que ne fixent pas les yeux soient dans une certaine confusion, et que cette confusion augmente avec l'éloignement du point fixé, on ne peut le mettre en doute, et il est également vrai que les objets ainsi vus confusément

---

(1) *Traité du Dessin;* Paris 1821, page 270.

(2) *Nouveau système de Chimie organique*, tome II, page 329.

Digitized by Google

paraissent souvent doubles. Il faut admettre que dans la vision habituelle cette confusion ne se présente pas sensiblement, parce que les yeux allant de point en point, considèrent chaque point de l'objet avec la plus grande attention. La perception d'un objet n'est pas la conséquence d'un seul coup d'œil; il n'en serait résulté que la connaissance exacte d'une petite partie de l'objet; c'est bien plutôt le résultat de la combinaison de toutes les images qui se sont successivement peintes sur les rétines lors du passage des yeux sur tous les points de l'objet.

Tout cela est sans doute vrai jusqu'à un certain point; mais si c'était complétement vrai, on ne percevrait pas un relief lorsque les yeux se trouveraient fixés continuellement sur un seul point des deux images réfléchies dans le stéréoscope. Quand on fait l'expérience avec soin, on reconnaît que, même dans ce cas, l'objet réfléchi est vu simple et en relief, en supposant que les images des rétines ne s'étendent pas trop loin au-delà du centre de chaque rétine. Si le principe de la correspondance des points des rétines était vrai, la perception devrait être celle de la superposition des deux images réfléchies, avec laquelle cependant elle n'a pas le moindre rapport. Les expériences suivantes témoignent également de la manière la plus décisive contre ce principe.

On trace sur une feuille de papier deux droites d'environ 2 pouces de long, et un peu inclinées l'une par rapport à l'autre, comme dans la *fig.* 10. Après qu'on a obtenu leur coïncidence ou leur superposition, en faisant en sorte que les axes optiques se coupent en un point plus rapproché que le papier, on dirige sur l'extrémité inférieure de la ligne résultante un regard fixe et stable. La ligne tout entière paraît alors simple et dans le relief convenable, et une aiguille ou un morceau de fil de fer peut être placé sans la la moindre difficulté, suivant la direction exacte de la ligne. Ou bien lorsque, fixant constamment l'extrémité la plus basse ou la plus proche de la ligne, on place la pointe

Digitized by Google

d'une aiguille au point le plus haut ou le plus éloigné, ou en quelque autre point intermédiaire, et qu'alors on amène le point de concours des axes optiques lui-même sur le point déterminé par la pointe de l'aiguille, on ne dérange pas le moins du monde la coïncidence des deux images. Si les yeux viennent à se fatiguer, la partie de la ligne qu'on ne fixe pas paraît double, et dans ce cas la perception du relief disparaît aussi entièrement. Cette même expérience se fait aussi avec des figures plus compliquées, pourvu que les images ne s'étendent pas trop au-delà du milieu des rétines.

On peut démontrer, par une fort belle expérience, que la perception du relief par la vision avec les deux yeux est indépendante de la mobilité des yeux, en produisant sur les rétines des images de figures compliquées. Pour atteindre ce but, on dessine les figures en gros traits colorés sur un fond de la couleur complémentaire, par exemple en traits rouges sur un fond vert. On examine alors les dessins, qui doivent être fortement éclairés, dans le stéréoscope ou dans l'appareil représenté par la *fig.* 6 de la manière habituelle, en s'efforçant de ne fixer qu'un seul point de la figure. Après qu'on l'a fixé assez longtemps pour produire sur les rétines l'impression nécessaire, on couvre soigneusement les yeux pour arrêter complétement toute lumière extérieure ; on voit alors devant les yeux fermés l'image d'un objet en relief. On sait qu'une image qui n'a été produite que sur un œil apparaît souvent dans l'obscurité pour disparaître de nouveau. Les images produites maintenant sur les deux yeux ne se reproduisent point exactement avec de telles alternatives, et il en résulte un phénomène très-remarquable. On voit tantôt l'image de l'œil droit, tantôt celle de l'œil gauche seulement, et au moment où on les perçoit toutes deux, l'image combinée des deux yeux apparaît en relief. Dans ce cas les images des dessins ne peuvent changer de place sur les rétines, quoique les yeux tendent tou-

Digitized by Google

jours à se mouvoir, et les axes optiques, pendant l'expérience, ne peuvent être fixés que sur un seul point de chaque image.

Puisque donc un objet ou seulement une partie de cet objet, sur un point duquel les axes optiques sont dirigés, paraît en relief, il est facile de comprendre que l'on ne perçoit qu'un point de l'objet, qui paraît simple, au point de rencontre des deux lignes de la direction de la vision dans laquelle chaque œil le voit, que ces lignes aboutissent ou non à des points correspondants des deux rétines.

Si nous voulions en conclure que d'un seul regard tous les points d'un objet en relief sont perçus au point de rencontre des deux lignes de la direction visuelle, dans laquelle chaque œil le voit, ce serait une erreur. D'après cette hypothèse, les objets qui seraient en avant ou en arrière des points de rencontre des axes optiques ne paraîtraient jamais doubles, ce qui arrive, comme nous en avons donné beaucoup de preuves. La détermination du point, qui doit paraître simple, ne semble pas dépendre, à un moindre degré, de la connaissance que nous avons à l'avance de la forme de l'objet que nous devons regarder. On ne peut mettre en doute que l'on ne puisse découvrir des principes certains ou des lois qui embrassent toutes les conditions dans lesquelles la simplicité de la vision provient de points non-correspondants des rétines, et qui la déterminent. Pour atteindre ce but, j'ai fait un grand nombre d'expériences, et j'ai trouvé quelques circonstances desquelles dépendent la vision simple et la vision double; je me réserve d'en faire l'exposition dans mon prochain Mémoire.

Ce qui a été dit jusqu'à présent est dans tous les cas suffisant pour montrer que les théories de la direction de la vision avec les deux yeux, qui ont été proposées jusque aujourd'hui, sont trop limitées pour être vraies. D'après la théorie d'Aguilonius, l'objet ne paraît simple que dans le plan de l'horoptère. La théorie des points correspondants des

Digitized by Google

deux rétines, que l'on admet encore, conduit nécessairement à un résultat que ses premiers partisans n'ont point prévu, parce que la plupart croyaient qu'elle s'accordait avec celle d'Aguilonius; elle porte à conclure qu'aucun objet ne paraîtrait simple, s'il était vu en dehors d'un cercle passant par les centres de la direction de la vision de chaque œil, et le point de concours des axes optiques. Ces deux théories sont en contradiction avec l'apparence simple des objets dont les points ne sont ni dans le plan de l'une, ni sur la circonférence de l'autre; or je crois qu'il a été mis hors de doute par les expériences exposées ici, que les objets paraissent encore simples dans des circonstances qui ne sont pas expliquées par ces théories. On démontrerait plus tard que tous les points qui se trouvent dans le plan ou le cercle mentionnés paraissent simples, démonstration qui ne serait pas bien facile à cause de la confusion des images éloignées du centre de l'œil, que cette loi n'en devrait pas moins être changée, car les points qui sont situés en dehors de ce plan ou de cette circonférence ne paraissent pas toujours doubles.

Observations sur l'hydrogène arséniqué;

PAR M. HENRI ROSE.

(Extrait des *Comptes rendus* de l'Académie de Berlin.)

On emploie, pour manifester la présence du gaz hydrogène arséniqué, et pour en détruire jusqu'aux moindres traces, une dissolution de bichlorure de mercure, dans laquelle ce gaz détermine un précipité jaune tirant un peu sur le brun, caractère qui différencie ce précipité de celui obtenu par l'hydrogène phosphoré dans les dissolutions de bichlorure de mercure.

La composition de ce précipité est tout à fait inconnue; Stromeyer paraît être le seul chimiste qui l'ait examiné. Suivant lui, l'hydrogène arséniqué formerait, avec le bichlorure de mercure en dissolution, d'abord de l'acide arsénieux et du protochlorure de mercure, puis un amalgame

Digitized by Google

d'arsenic et de mercure. Le précipité se décompose avec le temps sous une grande masse d'eau; il devient noir, et finit par consister uniquement en mercure très-divisé: le liquide surnageant contient de l'acide chlorhydrique et de l'acide arsénieux.

Cette décomposition est tout à fait analogue à celle que l'eau exerce sur le précipité formé par l'hydrogène phosphoré dans les dissolutions de bichlorure de mercure; ce précipité se change en mercure et en acide phosphoreux et chlorhydrique. Néanmoins cette décomposition est plus rapide que celle du précipité précédent.

Les deux précipités se comportent de la même manière lorsqu'on les traite par l'acide nitrique; ils se transforment, à l'aide d'une faible chaleur, en protochlorure de mercure, et en même temps l'arsenic ou le phosphore s'oxydent.

Cette analogie de réaction semble indiquer aussi une analogie de composition; c'est ce que l'analyse confirme; le précipité arsenical, d'après son analyse, est représenté par la formule

$$As^3Hg^3 + 3HgCl^3.$$

Ce précipité diffère du précipité phosphoré seulement en ce que ce dernier contient 3 atomes d'eau, tandis que le premier est anhydre. Aussi ces deux précipités diffèrent-ils par leur manière de se comporter sous l'influence de la chaleur; le chloro-phosphure de mercure contient une proportion d'eau telle, que son hydrogène transforme tout le chlore en acide chlorhydrique, et son oxygène tout le phosphore en acide phosphoreux. Le chloro-arséniure de mercure, au contraire, ne donne aucun produit gazeux dans les mêmes circonstances; il se sublime sans résidu, en se décomposant en protochlorure de mercure et arsenic métallique. Il se sublime en même temps une petite quantité d'une substance rougeâtre qui consiste en mercure, chlore et arsenic, et qui n'est peut-être autre chose que la matière sublimée sans décomposition. Quelquefois le sublimé est accompagné d'une petite quantité de mercure métallique.

L'analyse du précipité arsenical et l'action qu'il exerce sur l'eau confirment donc pleinement la composition du gaz hydrogène arséniqué, telle qu'elle a été admise par MM. Dumas et Soubeiran.

Digitized by Google

Le précipité que détermine le gaz hydrogène antimonié dans le bichlorure de mercure dissous diffère des deux précédents par sa composition; d'où l'on peut conclure que l'hydrogène antimonié ne possède pas une composition analogue à celle des gaz hydrogène arséniqué et phosphoré.

Catalogue général des tremblements de terre, affaissements et soulèvements de montagnes, observés en Chine, depuis le temps anciens jusqu'à nos jours,

Littéralement traduit du texte original des auteurs chinois, et présenté à l'Académie des Sciences, le 5 mai 1839;

PAR M. ÉD. BIOT.

Le travail que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie des Sciences a pour base principale le catalogue des tremblements de terre, inséré au 301ᵉ livre de la grande collection *Wen-hian-thoung-khao*, qu'un célèbre auteur chinois, nommé *Ma-touan-lin*, a formée au XIIIᵉ siècle de notre ère. *Ma-touan-lin* y a réuni tous les documents relatifs aux tremblements de terre qu'il a pu trouver dans les recueils historiques les plus estimés, et les a classés par périodes chinoises ou *Nian-hao*, qui peuvent être identifiées aisément avec les années chrétiennes, à l'aide des tables de correspondance formées par les missionnaires et par M. Klaproth. Le livre suivant du *Wen-hian-thoung-khao*, nº 302, renferme un catalogue semblable des éboulements, affaissements et soulèvements de montagnes. Dans ce livre il est fait rarement mention de tremblements de terre, et conséquemment les catastrophes qu'il énumère en paraissent généralement indépendantes. J'ai fondu ces deux catalogues ensemble; mais on pourra aisément les séparer à l'aide des indications que j'ai mises en marge de chaque fait rapporté.

La collection de *Ma-touan-lin* a été continuée par des lettrés chinois, jusqu'à la fin de la dynastie *Ming*, au milieu du XVIIᵉ siècle, et grâce à l'extrême obligeance du

Digitized by Google

premier représentant des études chinoises en Europe, M. Stanislas Julien, j'ai pu compléter mes recherches jusqu'à cette époque. Une grande partie des faits cités par *Ma-touan-lin* se trouve aussi dans les grandes *Annales historiques*, intitulées *Thoung-kien-khang-mou*, qui forment la base de l'histoire de la Chine par le père Mailla. J'ai parcouru ces Annales, et j'ai ajouté quelques faits non cités dans le *Wen-hian-thoung-khao*.

Pour que l'on puisse toujours recourir aux textes originaux, j'ai indiqué, en marge des citations, les deux livres du *Wen-hian-thoung-khao* par les nombres 301 et 302, précédés de la lettre initiale W, et le *Thoung-kien-khang-mou* par la lettre T. J'ai cité en toutes lettres les autres ouvrages que j'ai consultés. Pour les derniers siècles, j'ai renvoyé spécialement au *Thoung-kien-khang-mou*, et à la continuation de *Ma-touan-lin*, liv. XXII.

A l'aide des principes établis par Gaubil dans son *Traité de chronologie*, j'ai traduit les dates indiquées en jours cycliques et lunes chinoises en dates de mois et de jours juliens. On fera aisément la correction grégorienne. Beaucoup des citations ne présentent que l'année et la lune, sans le jour cyclique, et leur date ne peut être ainsi fixée exactement. On peut seulement connaître approximativement le mois julien auquel elles se rapportent, d'après cette donnée que depuis le IIe siècle avant notre ère, la 2e lune de l'année chinoise a toujours été celle où se trouve l'équinoxe du printemps. Pour le petit nombre de citations qui précèdent le IIe siècle avant notre ère, on se rappellera que du XIe au IIIe siècle, l'année chinoise a commencé au solstice d'hiver. Il n'y a pas de citations plus anciennes.

J'ai identifié aussi, autant que possible, les noms des localités désignées, avec les noms actuels, et déterminé leur position en latitude et longitude. Cette identification présente assez de difficulté, à cause des changements fréquents de nom, opérés sous chaque dynastie chinoise. Un dictionnaire géographique de la Chine Ancienne et Moderne,

Digitized by Google

dont je m'occupe en ce moment, présentera la série de ces changements pour les principales villes, et facilitera la vérification des localités.

Le catalogue que j'ai ainsi dressé ne présente aucun phénomène d'éruptions ignées proprement dites; mais les tremblements de terre qu'il énumère sont très souvent aussi désastreux que ceux de l'Amérique du Sud. On y trouve la mention fréquente d'éruptions boueuses, de longues fissures dans le sol et de soulèvements de petits cônes, au milieu des plaines, après l'éboulement, l'affaissement ou la disparition de quelque grande montagne. Ces petits cônes sont semblables à ceux que les Espagnols appellent *Hornitos*, et que M. de Humboldt a le premier signalés à l'attention des géologues. Comme au Pérou et au Chili, les tremblements de terre observés en Chine sont généralement précédés ou accompagnés d'un bruit sourd, que les Chinois comparent au roulement du tonnerre; les Espagnols l'appellent *Bramido*, mugissement. D'après les recueils chinois, ces mouvements du sol sont très-sensibles, surtout au nord-ouest, dans les départements de *Sou-tcheou*, de *Kan-tcheou*, de *Ning-hia*, qui bordent le désert de Cobi, et se rapprochent des volcans du *Thian-chan*, dans la vallée du *Fen-ho du Chansy*, jusqu'à *Thai-thoung-fou*, du 36e au 40e degré de latitude, et dans la partie de la vallée du fleuve Jaune qui continue celle de l'*Ouey du Chensy*, et se dirige de l'ouest 10° sud à l'est 10° nord. Au nord-est, ils sont fréquents dans les environs de *Pe-king*, et dans le *Chan-tong*, sur la côte de la mer et le long de l'ancien lit du fleuve Jaune; au sud-est, dans les environs de *Nan-king*, sur la côte du *Tche-kiang* et sur celle du *Fo-kien*, qui est en face de l'île volcanique de Formose; à l'ouest, dans les environs de *Tching-tou-fou* du *Sse-tchuen*, par 32° de latitude, et de *Kia-ting*, renommé par ses puits salins et ses puits de feu. La fréquence de ces mouvements du sol sur les points où, d'après l'ancien livre sacré *Chou-king*, Yu a exécuté ses principaux travaux, pour délivrer le monde chinois des

Digitized by Google

suites de la grande inondation générale, me paraît donner un grand degré de probabilité aux considérations que j'ai présentées dans mon premier Mémoire pour expliquer cette inondation par des soulèvements. J'ai la conviction que ces considérations seront confirmées par l'étude géologique des localités, lorsque la Chine ne sera plus rigoureusement fermée aux recherches scientifiques des Européens.

En additionnant par mois les citations dont j'ai pu donner le jour julien, on trouve que les mois de septembre, octobre, novembre, décembre, janvier, sont ceux qui présentent le moins grand nombre de tremblements de terre. Les citations les plus nombreuses correspondent aux mois de février, mars, avril, mai et août. Je donne ceci comme un simple résultat d'addition, et je ferai remarquer que, malgré les recherches patientes de *Ma-touan-lin* et d'autres auteurs, il est hors de doute que beaucoup de commotions peu considérables ont été négligées par les chroniqueurs ou historiographes chinois. Ils ont noté principalement dans leur texte celles qui se faisaient sentir près de la résidence du souverain, et qui effrayaient assez ce souverain et sa cour pour que les devins fussent consultés et en tirassent des pronostics. Comme la résidence impériale a été successivement à *Si-ngan-fou du Chensy*, à *Honanfou du Ho-Nan*, à *Nan-king*, à *Khai-foung-fou du Ho-Nan*, et à *Pe-king*, ces villes deviennent ainsi tour à tour des centres de tremblements de terre historiques. Aux ve, x^e^ et xiiie siècles de notre ère, les révolutions sanglantes dont la Chine était le théâtre n'ont guère permis à l'histoire d'enregistrer d'autres faits que les batailles et les morts des souverains. En outre, le midi de la Chine, plus tardif dans sa civilisation, a dû être longtemps oublié. Ainsi l'histoire ne rapporte aucune éruption du volcan d'*Ou-tcheou-fou*, situé dans le *Kouang-sy*, par 25° de latitude, et mentionné avec détail dans la grande géographie moderne de *Kienlong*. Dans son *Traité de la Chronologie chinoise*, p. 189, Gaubil s'étonne qu'à l'exception de la grande muraille, on ne voie en Chine

Digitized by Google

aucun ancien édifice dont la date certaine remonte aux siècles antérieurs à notre ère. Cette muraille elle-même, sur divers points, a paru à des voyageurs européens ruinée par l'effet des tremblements de terre, et le catalogue suivant montrera plusieurs exemples de cloches et de vases anciens retrouvés dans les éboulements des montagnes. La non-existence d'anciens monuments en pierre sur le sol chinois est comme une confirmation de la fréquence des tremblements de terre, et en général, il me semble que l'on peut dire, avec une grande vraisemblance pour la Chine, comme M. Boussingault l'a dit pour la côte occidentale de l'Amérique du Sud, que la terre y tremble toujours.

En outre, comme M. Élie de Beaumont a bien voulu me le montrer, la direction de l'axe principal de la grande Cordillière américaine, et la direction générale des montagnes de Chine, à l'orient du 106° de longitude, se trouvent placées sur un même grand cercle de la sphère terrestre. En considérant cette identité de direction, et la similitude des commotions du sol qui se produisent dans ces deux parties du globe, on doit conclure que la croûte terrestre est encore assez peu consolidée sur l'étendue de ce grand cercle, et l'on est conduit à présumer qu'il peut y avoir eu autrefois simultanéité de soulèvement entre la Cordillière des Andes et les chaînes chinoises que je viens de mentionner. Si donc on adopte l'hypothèse que j'ai établie pour expliquer par le soulèvement des chaînes allant du sud-ouest au nord-est le déluge chinois avant notre ère, nommé déluge d'Yao, on pourra fixer à cette même époque du XXIVe siècle avant notre ère la constitution générale de la topographie de l'Amérique du Sud, telle qu'elle se présente actuellement à nos yeux.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES avant J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
Kang-mo. Addit. au *Chou-king*, pag. 78.	1820	Le mont *Thay-chan* (*Chan-tong*) tremble.
Kang-mo. Addit. au *Chou-king*, pag. 76.	1800	Sous le règne de *Kie* (dernier des empereurs *Chang*), desséchement des rivières *Lo* et *Y* du *Honan*, (par 34 et 35 degrés de latitude, vallée du fleuve Jaune). — Montagnes qui tombent.
Kang-mo, ch. *Pan-keng* du *Chou-king*.	1400	Grand débordement du fleuve Jaune qui renversa, d'après les commentateurs, la ville de *Keng*, située près de l'emplacement actuel de *Kie-tcheou* (latitude 36° 10′, longitude 108°), ou de *Loung-men-hien* (latitude 35° 40′, longitude 108°). *Loung-men* est le célèbre défilé que traverse le fleuve Jaune). *Pan-keng*, prince de ce temps, fut obligé d'émigrer avec son peuple à *Yn*, ville située dans le district de *Honanfou* (latitude 34° 45′, longitude 100°).
Kang-mo. Addit. au *Chou-king*, p. 133.	1155	Tremblement de terre dans le pays des *Tcheou* (district de *Fong-tsiang-fou*, latitude 34° 30′, longitude 105°).
Kang-mo ou suiv. Adam. *Schall.*	781	Sous le règne de *Yeou-wang*, 2e année, le mont *Ky-chan* (district de *Fong-tsiang-fou*, latitude 34° 30′, longitude 105°) s'affaisse. Les eaux des rivières voisines *King*, *Ouey* et *Lo*, éprouvent des bouillonnements extraordinaires.
W. 301..... *Chi-king*, 2me partie, ch. 3. ode 9.	776	Un pays couvert de montagnes s'abaisse en vallée, et une vallée s'élève en montagne. (Cette citation se rapporte au règne du même empereur, *Yeou-wang*.)
Tchun-Tsieou de Confucius. W. 302.	738	La 14e année de *Hy-kong*, prince de *Lou*, 8e lune en automne, jour *sin-mao* (18 août), le *Cha-lou* (pied du mont de sable) s'affaissa. Les commentateurs ne savent pas exactement la position de cette montagne.
W. 301.....	618	La 9e année de *Wen-kong*, prince de *Lou*, 9e lune, jour *Kouey-yeou*, (4 septembre) la terre trembla.
Tchun-Tsieou de Confucius. W. 302....	586	La 5e année de *Tching-kong*, prince de *Lou*, le mont *Liang* s'affaissa. Les eaux du *Hoang-ho* ne coulèrent pas pendant trois jours. L'opinion générale des commentateurs identifie ce mont *Liang* avec le mont *Liu-liang* du *Chan-sy*. Alors le *Hoang-ho* aurait coulé plus à l'est qu'actuellement. L'auteur d'un traité spécial sur le chapitre *Yu-kong-du-Chouking* pense, d'après une citation de *Lu-pou-oey*, auteur du 3e siècle avant notre ère, que ce mont *Liang* était dans le *Chensy*, et formait le côté occidental du fameux passage de *Long-men*.
W. 301.....	557	16e de *Siang-kong*, 5e lune, jour *Kia-tseu*, (2 avril) la terre trembla.
Idem.....	523	19e de *T'chao-kong*, 5e lune, jour *Ky-mao*, (25 avril) la terre trembla.
Idem.....	519	23e du même prince, 8e lune, jour *Y-ouey*, (17 août) la terre trembla.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES avant J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	492	3e de *Ngay-kong*, 4e lune, jour *Kia-ou*, (27 mars) la terre trembla.
W. 301.....	466	La 3e année de l'empereur *Tching-ting-wang*, grand tremblement de terre dans le pays de *Tsin* (*Chan-sy*). Les tours et les édifices tremblèrent pendant 7 jours; beaucoup d'hommes périrent.
W. 302.....	413	Sous *Ouey-ly-wang*, 13e année, la berge du fleuve Jaune s'éboula à *Loung-men*; son cours fut obstrué.
W. 301.....	232	A la 15e année de *Thsin-chi-hoang-ti*, tremblement de terre.
W. 301.....	230	A la 17e année du même empereur, la terre eut une forte commotion, depuis les districts de *Yo* et de *Su* (*Chan-tong*, par 35° de latitude), en allant vers l'ouest, jusqu'à *Ping-yn*.
W. 301.....	193	Dynastie *Han*, — règne de *Hoey-ty*, 2e année, 1re lune, la terre trembla. Dans le pays de *Loung-sy* (*Kan-tcheou*, *Sou-tcheou*, par 39 à 40 degrés de latitude, 97 à 99 degrés de longitude), les secousses renversèrent plus de 400 maisons.
W. 302.....	186	Règne de *Kao-Heou*, 2e année, 1re lune, le mont *Wou-tou* s'affaissa, et tua 760 personnes. Ce mont *Wou-tou* est situé à la source de la rivière de *Han*, latitude 35° 30′, longitude 102°. Le commentateur du *Chan-hai-king*, article *Fan-tchong*, *Kiv.* 2, place le mont *Wou-tou* ou *Fan-tchong* au sud de *Ty-tao-hien* du *Chen-sy*). — Tremblement de terre cité pour la même année dans le *Thoung-kien-kang-mou*.
W. 302.....	178	La 2e année de *Wen-ty*, 4e lune, dans les pays de *Tsy* (sud du *Petchely* et *Chantong*) et de *Thsou*, (*Hou-kouang* et nord du *Kouang-sy*), vingt-neuf montagnes s'affaissèrent: Le même jour une grande masse d'eau sortit de terre, en ces mêmes localités.
W. 301.....	175	La 5e année de *Wen-ty*, 2e lune, tremblement de terre.
W. 301.....	143	Sous *King-ty*, période *Heou-yuen*, 1re année, 5e lune, tremblement de terre.
W. 301.....	131	Sous *Wou-ty*, période *Yuen-kouang*, 4e année, 5e lune, tremblement de terre dans tout l'empire. — Beaucoup d'hommes tués.
W. 301.....	88	Sous le même empereur, période *Heou-yuen*, 1re année, 7e lune, pendant l'automne, tremblement de terre.
T.....	78	Sous *Chao-ty*, période *Yuen-fong*, 3e année, un pic nouveau parut aux monts *Thay-chan* (*Chantong* par 36 à 37 degrés de latitude). Il avait plus de 50 pieds de haut.
W. 301.....	72	Sous *Suen-ty*, période *Pen-chy*, 2e ann., 4e lune, jour *Gin-yn* (14 avril), tremblement de terre au midi du fleuve Jaune, et en allant vers l'orient. La commotion se fit sentir dans quarante-neuf cantons, jusqu'aux bords de la mer boréale, dans le pays de *Lang-ye* (partie orientale du *Chan-tong*).
W. 301. ...	70	Même période, 4e année, 8e lune, tremblement de terre très violent

Cette date et la suivante paraissent avoir été transposées dans le texte.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES avant J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	70	en divers districts. —Des montagnes s'affaissent.—Des maisons sont renversées, — plus de 6000 individus sont tués. — Le palais des Ancêtres s'écroule à *Tchang-ngan* (*Chensy*, latitude 34° 10′, longitude 106° 30′. C'est la ville actuelle de *Si-ngan-fou*).
W. 301.....	68	Période *Ty-tsie*, 2e annés, 9e lune, jour *Gin-chin*, (20 octobre) tremblement de terre.
W. 301.....	47	Sous *Yuen-ty*, période *Tsou-yuen*, 2e année, 2e lune, jour *Wou-ou* (18 février), tremblement de terre. Dans le pays de *Long-sy* (*Kan-tcheou*, *Sou-tcheou*, à l'ouest du *Chen-sy*, par 39 et 40° de latitude), des villages furent détruits. La secousse fut violente à *Lo-yang* (*Honan*, par 35° de latitude, vallée du fleuve Jaune).
W. 301.....	41	Période *Yong-kouang*, 3e année, tremblement de terre (à la cour), pendant l'hiver.
T.....	39	5e année, 12e lune, tremblement de terre sans indication de lieu.
T.....	34	Tremblement de terre, période *Kuen-tchao*, 5e année.
T.....	30	Période *Khien-chy*, 3e année, 12e lune, tremblement de terre à la cour (*Si-ngan-fou*, latitude 34° 10′, longitude 106° 30′), vallée de l'Ouey. — A *Youe-tsiun-oey* (frontière du *Sse-tchuen*), une montagne s'éboula.
W. 302.....	26	Sous *Tching-ty*, période *Ho-ping*, 3e année, 2e lune, jour *Ping-su*, (28 mars) à *Kien-wey* (partie méridionale du *Sse-Tchuen* actuel, par 29° de latitude, longitude 100° 40′), les monts *Pe-kiang*, *Yuen-kiang*, s'écroulèrent et encombrèrent leur cours du *Kiang*. Les eaux du fleuve sortirent de leur lit. Un tremblement de terre simultané tua 13 hommes et dura 12 jours. Il y eut 124 secousses. Le *Thoung-kien-kang-mou* rapporte le même récit.
W. 302 et T.	10	Période *Yuen-yeou*, 3e année, 1re lune, jour *Ping-yn*, (12 février), dans le *Chou-kiun* (*Sse-tchuen* actuel), affaissement ou éboulement de la montagne *Min-chan* (près du *Min-kiang*, latit. 32 à 33 degrés, longitude 103°). Les eaux du fleuve sortirent de leur lit. Après trois jours, elles surmontèrent l'obstacle et reprirent leur cours.
W. 301	7	Période *Suy-ho*, 2e année, 9e lune, jour *Ping-Tchin* (13 novembre), la terre trembla, depuis la cour (*Si-ngan-fou*, latitude 34° 10′, longitude 106° 30′), jusqu'aux frontières du nord (extrémité boréale du *Chen-sy*). En plus de trente cantons, des maisons, des villages furent détruits ; 415 individus furent tués.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301 et 302.	16	Sous *Wang-mang*, période *Thien-fong*, 3e année, 2e lune, jour *I-yeou* (20 février), la terre trembla. Même année, une montagne s'écroula à l'ouest de *Tchang-ping-kouan* (*Chensy-oriental*). Les eaux du *King* et de l'*Yong* ne purent couler; leur lit fut encombré et les eaux refluèrent au nord.
W. 301.....	46	Dynastie des *Han* orientaux. — Sous *Kouang-wou*, période *Kien-wou*, 22e année, 9e lune, dans les provinces on compta 42 tremblements de terre. Les commotions furent très-fortes dans le *Nan-yang* (entre le fleuve Jaune et la rivière *Han-kiang*).
W. 301.....	76	Sous *Tchang-ty*, période *Kien-tsou*, 1re année, 3e lune, au jour *Kia-chin* (4 avril), tremblement de terre dans les pays de *Chan-yang* (*Yen-tcheou du Chantong*) de *Tong-ping*, district voisin, par 36° de latitude).
W. 302.....	89	Sous *Ho-ty*, période *Young-yuen*, 1re année, 17e lune, une montagne du midi d'*Hoey-ky* s'écroula. (*Hoey-ky* désignait le nord du *Fo-kien*, jusqu'au *Tche-kiang*.)
W. 301.....	92	Même période, 4e année, 6e lune, jour *Ping-tchin* (10 août), tremblement de terre en treize localités.
W. 301.....	93	Même période, 5e année, 2e lune, jour *Wou-ou* (28 février), tremblement de terre dans le pays de *Long-sy* (*Kan-tcheou*, *So-tcheou*, extrémité boréale du *Chen-sy*, par 39 et 40° de latitude).
W. 301.....	95	Même période, 7e année, 9e lune, jour *Kouey-mao* (10 novembre), la terre trembla à la cour (*Lo-yang*, latitude 35°, *Honan*).
T.....	96	Même période, 8e année, 7e lune, tremblement de terre et fissure à *Y-yang* (latitude 34° 10′, longitude 109° 50′, *Honan*, entre les deux rivières *Y* et *Ju*).
W. 301 et 302.	97	Même période, 9e année, 3e lune, jour *Keng-tchin* (10 avril), tremblement de terre et fissure dans le pays de *Long-sy* (*Kan-et-So-tcheou*, *Chensy boréal*, par 39 et 40° de latitude).
W. 302.....	100	Même période, 12e année, pendant l'été à la 4e lune, jour *Wou-tchin* (12 mai), dans le *Nan-kiun* (pays entre le *Han* et le *Kiang*), la montagne de *Tse-tcheou*, haute de 4000 pieds, s'écroula. Elle remplit les canaux, et fit périr plus de 100 personnes.
W. 302.....	105	Période *Yuen-hing*, 1re année, 5e lune, jour *Kouey-yeou* (20 juin), la terre s'entrouvrit dans le pays d'*Yong-tcheou*, canton d'*Yeou-fou-fong* (*Chensy*, district de *Si-ngan-fou*, par 34° 10′).
W. 302. ...	106	Sous *Chan-ty*, période *Yan-ping*, 1re année, 5e lune, jour *Gin-tchin* (4 juillet), dans le *Ho-tong* (*Chan-sy*), il y eut un éboulement aux monts *Heng* (latitude 39° 50′, longitude 111 à 112 degrés.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 302.....	107	Période *Yong-tsou*, 1re année, 6e lune, jour *Ting-Sse* (24 juillet), dans le *Ho-tong* (*Chan-sy*), la terre d'*Yang* s'effondra; la fente avait de l'est à l'ouest 40 pou (de 5 pieds ou 200 pieds), du nord au sud 120 pou (de 5 pieds, 600 pieds), sa profondeur était de 35 pieds.
W. 302.....		
W. 301.....	107	Même année, on compta 18 tremblements de terre dans l'empire.
T.....	107	A la 12e lune, grand tremblement de terre suivi d'un ouragan, mêlé de grêle, qui tue beaucoup d'hommes.
W. 301.....	108	Même période, 2e année, on compta dans les provinces 12 tremblements de terre.
T.....	108	Grand tremblement de terre, suivi de famine.
W. 301.....	110	Même période, 3e année, à la 12e lune, jour *Sin yeou* (13 janvier), la terre trembla en neuf localités.
W. 301.....	110	— 4e année, à la 3e lune, jour *Koue-sse* (15 avril), la terre trembla en quatre districts.
W. 301.....	111	— 5e année, 1re lune, jour *Ping-su* (1er février); en dix localités, tremblement de terre.
W. 302.....	112	— 6e année, 6e lune, jour *Gin-tchin* (1er août), les montagnes *Yu, Tchang-youen, Ky-youen,* s'éboulèrent chacune en 63 places.
W. 301.....	113	— 7e année, 1re lune, jour *Gin-yn* (7 février), et 2e lune, jour *Ping-ou* (12 avril), la terre trembla en dix-huit localités.
W. 302.....	114	Période *Yuen-tsou*, 1re année, 3e lune, jour *Ki-mao* (10 mai), la terre au midi du soleil (dans les districts du midi, par rapport à la capitale située par 35°), se fendit sur une longueur de 182 ly (près de 18 lieues).
W. 301.....	114	Même année, on compta dans l'empire quinze tremblements de terre.
W. 301.....	115	Même période, 2e année, 11e lune, jour *Keng--chin* (12 décembre), la terre trembla en dix localités.
W. 302.....	115	Même année, 6e lune, au midi du fleuve Jaune, à la nouvelle capitale *Lo-yang Honan*, latitude, 35°. La terre s'entrouvrit.
W. 301.....	116	— 3e année, 2e lune, la terre trembla en dix cantons ou districts. — A la 11e lune, jour *Kouey-mao* (19 novembre), la terre trembla en neuf localités différentes.
W. 301.....	117	— 4e année, on compta dans les provinces 13 tremblements de terre.
W. 301.....	118	— 5e année, la terre trembla en quatorze endroits différents.
W. 301.....	119	— 6e année, 2e lune, jour *Y-sse* (11 mars), à la cour, et dans les provinces, il y eut 42 secousses. En certains lieux la terre s'entrouvrit, et il jaillit de l'eau; des constructions furent renversées. — Cette même année, pendant l'hiver, il y eut dans les provinces huit tremblements de terre.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	120	Période *Yong-ning*, 1re année, on compta dans les provinces, 23 tremblements de terre.
W. 301.....	121	Période *Kien-kouang*, 1re année, 9e lune, jour *Ky-tcheou* (10 octobre), la terre trembla en trente-cinq districts ou cantons: en certains lieux, la terre s'entrouvrit, renversa ou engloutit des constructions et des hommes.
W. 301.....	122	Période *Yan-kouang*, 1re année, 3e lune, jour *Vou-chin* (27 avril), à la cour (*Lo-yang, Honan*, latitude, 35°), et dans treize districts ou cantons, la terre trembla. — A la 7e lune, jour *Kouey-mao* (20 août), la terre trembla en vingt-sept districts ou cantons.
W. 301.....	123	Même période, 2e année, on compta à la cour et dans les provinces 32 tremblements de terre. 7e lune, grands éboulements à *Tan-yang*.
W. 301.....	124	— 3e année, on compta à la cour et dans les provinces vingt-trois tremblements de terre.
W. 302 et T.		Même année, 6e lune, jour *Keng-ou* (7 juillet), dans le *Pa-kiun* (partie orientale du *Sse-tchuen*), le mont *Hien-tchong* s'éboula; à la 9e lune, 30e jour, grands éboulements.
W. 301.....	125	— 4e année, 10e lune, jour *Ting-sse* (16 décembre), à la cour et dans les provinces on compta seize secousses.
W. 302.....		Même année, même lune, jour *Ping-ou* (5 décembre), dans le *Chou-kiun* (partie occidentale du *Sse-tchuen*) le mont *Youe-toue* s'éboula et tua plus de 400 individus.
W. 301.....	128	Sous *Chun-ty*, période *Yong-kien*, 3e année, 1re lune, jour *Ping-tseu* (23 février) à la cour et dans le district de *Han-yang* (*Koung-tchang-fou* à l'ouest du *Chen-sy*, latitude 35°, longitude 102°, la terre trembla. — A *Han-yang*, il y eut des maisons renversées, des hommes tués. La terre se fendit et il en jaillit de l'eau.
W. 301.....	133	Période *Yang-kia*, 2e anuée, 4e lune, jour *Ky-hay* (20 avril), tremblement de terre à la cour (*Lo-yang du Honan*).
W. 302.....		Même année, 6e lune, jour *Ting-tcheou* (27 juillet), à *Lo-yang*, la terre s'entrouvrit sur une étendue de 850 pieds.
W. 301.....	135	— 4e année, 12e lune, jour *Kia-yn* (21 décembre), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	137	Période *Yong-ho*, 2e année, 4e lune, jour *Keng-chin* (20 avril), tremblement de terre à la cour. — A la 11e lune, jour *Ting-mao* (23 décembre), nouveau tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	138	— 3e année, 2e lune, jour *Y-hay* (1er mai), à la cour, à *Kin-tching* (*Kin* ou *Lan-Tcheou*, *Chensy* sud, latitude, 36°), et dans le pays de *Long-sy* (district de *Kan-tcheou*, de *So-tcheou*, *Chensy boreal*), tremblement de terre. Des édifices furent renversés et tuèrent des hommes.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	138	A la lune intercalaire, jour *Ky-yeou*, tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	139	— 4e année, 3e lune, jour *Y-hay* (25 avril), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	140	— 5e année, 2e lune, jour *Vou-chin* (23 mars), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	144	Période *Khien-kang*, 1re année, 1re lune, dans le pays de *Leang-tcheou* (*Chensy occidental*), il y eut six secousses. Depuis la 9e lune de l'année précédente, jusqu'à la 4e lune de l'année nouvelle, pendant 180 jours, la terre trembla. Des montagnes, des vallées se fendirent et renversèrent des édifices.
W. 301.....		— 9e lune, jour *Ping-ou* (26 octobre), tremblement de terre à la cour (*Lo-yang*).
W. 301.....	147	Sous *Huan-ty*, période *Khien-ho*, 1re année, 4e lune, jour *Keng-yn* (28 mai), tremblement de terre à la cour. — 9e lune, jour *Ting-mao* (1er novembre), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	149	Même période, 3e année, 9e lune, jour *Ky-mao* (2 novembre), tremblement de terre à la cour. — Le jour *Keng-yn* (13 novembre), il y eut une autre secousse.
W. 302.....		Même année, 4e lune, dans les provinces en six endroits, la terre se fendit; des eaux jaillirent en bouillonnant; des puits furent inondés; des maisons renversées, des hommes tués.
W. 302.....	150	Période *Ho-ping*, 1re année, 7e lune, dans le *Kouang-Han* (arrondissement de *Tching-tou-fou*, *Sse-tchuen*, latitude 30°50′, longit. 101°40′), le mont *Tsie-toung* s'écroula.
W. 301.....	151	Période *Yuen-kia*, 1re année, 11e lune, jour *Sin-sse* (24 décembre), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	152	— 2e année, 1re lune, jour *Ping-tchin* (28 janvier), et 10e lune, jour *Y-hay* (17 décembre), tremblement de terre à la cour (*Lo-yang*).
W. 301.....	154	Période *Yong-hing*, 2e année, 2e lune, jour *Kouey-mao* (5 mars), tremblement de terre à la cour.
W. 302.....		Même année, 6e lune, vers la mer d'Orient, le mont *Ku-chan* (*Chantong*, latitude 37°) s'affaisse ou s'éboule. A la 12e lune, éboulements aux monts *Thay-chan* (*Chan-tong*). Dans le pays de *Lang-ye* (partie boréale du *Chan-tong*), les inondations causèrent beaucoup de mal.
W. 302.....	156	Période *Yong-cheu*, 2e année, 7e lune, dans le *Ho-tong* (à l'est du fleuve Jaune, dans le *Chan-sy*), la terre s'entrouvrit. A la 12e lune, tremblement de terre à *Lo-yang*.
W. 302.....	158	Période *Yen-chy*, 1re année, 7e lune, jour *Y-sse* (13 août), la terre s'entrouvrit dans le pays d'*Yun-yang* (*Hou-kouang*, latitude 32°).

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 302.....	160	— 3e année, 5e lune, jour *Vou-chin* (6 juin), une montagne s'écroula dans le district de *Han-tchong* (vers les sources de la rivière de *Han*, latitude 33°, longitude 106°.)
W. 302.....	161	— 4e année, 6e lune, jour *Keng-tseu* (23 juillet), au mont *Thay-chan* (*Chan-tong*), aux montagnes des pays de *Pou*, *Yeou*, *Lay* (*Chan-tong*), il y eut des fissures et des éboulements.
W. 301.....		Même année à la cour, à *Yeou-fou-fong*, (arrondissement de *Fong-tsiang-fou* par 34°15′), dans le *Leang-tcheou* (*Chensy boréal*) tremblement de terre.
W. 301.....	162	— 5e année 5e lune, jour *Y-hay* (23 juin), tremblement de terre à la cour (*Lo-yang*).
W. 302.....	165	— 8e année, 6e lune, jour *Ping-tchin* (18 juillet), dans le pays de *Kiu-chy* (arrond. du *Honan* par 34°), la terre se fendit. A la 9e lune, jour *Ting-ouey* (6 novembre), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....		
W. 302.....	167	Période *Yong-khang*, 1re année, 5e lune, jour *Ping-ou* (28 juin), à *Lo-yang*, *Kao-ping*, *Yong-choui-ting* (dans le *Honan* et le *Chansy* autour du 35e parallèle), la terre s'entrouvrit.
T.....		Tremblement de terre et la mer sortant de ses rivages.
W. 301.....	171	Sous *Ling-ty*, période *Khien-ning*, 4e année, 2e lune, jour *Kouey-mao* (5 avril), la terre trembla. A la 5e lune, dans le *Ho-tong* (à l'est du fleuve Jaune dans le *Chan-sy*), la terre s'entrouvrit en douze endroits. Chaque ouverture était longue de 10 *ly* 170 *pou* (de 5 pieds, ce qui fait au moins 1 lieue de longueur totale et large de plus de 30 *pou* (150 pieds). Quant à la profondeur des excavations, on ne put point voir le fond.
W. 302.....		
W. 301.....	173	Période *Chi-ping*, 2e année, 6e lune, tremblement de terre.
W. 301.....	177	— 6e année, 10e lune, jour *Sin-tcheou* (28 octobre), tremblement de terre.
W. 301.....	178	Période *Kouang-ho*, 1re année, 2e lune, jour *Sin-ouey* (27 mars), et 4e lune, jour *Ping-tchin* (11 mai), tremblement de terre.
W. 301.....	179	Même période, 2e année, 3e lune, tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	180	— 3e année, depuis l'automne jusqu'au printemps de l'année suivante, à *Yeou-yuen* (*So-tcheou* au nord du *Chensy*, latitude 40°), la terre éprouva quatre-vingts secousses. Une source jaillit, des constructions furent renversées.
W. 301.....	191	Sous *Chian-ty*, période *Tsou-ping*, 2e année, 6e lune, jour *Ping-su* (24 juillet), la terre trembla.
W. 301.....	194	Période *Hing-ping*, 1re année, 6e lune, jour *Ting-tcheou* (29 juin), tremblement de terre.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	225	Division de la Chine en trois royaumes. — Dans le royaume de *Ou*, période *Hoang-wou*, 4e année, le pays à l'est du *Kiang* éprouva successivement plusieurs tremblements de terre.
W. 301.....	234	Dans le royaume de *Ouey*, sous *Ming-ty*, période *Tsing-lung*, 2e année, 11e lune, à la cour (*Lo-yang*) la terre trembla. Ensuite, du côté de l'orient, on entendit un grand bruit; des constructions en briques furent ébranlées.
W. 301.....	237	Même royaume, période *King-tsou*, 1re année, 6e lune, jour *Wou-tchin* (22 juin), tremblement de terre à la cour de *Ouey* (*Lo-yang*). Même année, dans le royaume de *Ou*, période *Kia-ho*, 6e année, 5e lune, le pays à l'est du *Kiang* éprouva un tremblement de terre.
W. 321.....	239	Même royaume, période *Tchy-ou*, 2e année, 1re lune, deux tremblements de terre.
W. 301.....	241	Royaume de *Ouey*. — Période *Tching-chi*, 2e année, 11e lune, tremblement de terre dans le district de *Nan-ngan* (*Kong-tchang-fou* sous les *Han*, *Chen-sy*, latitude 35° longitude 102°).
W. 301.....	242	Même royaume, même période, 3e année, 7e lune, jour *Kia-chin* (31 août), tremblement de terre dans le district de *Nan-ngan* (*Kong-tchang-fou* (*Chen-sy*); 11e lune, tremblement de terre dans le district d'*Ouey* (*Pe-tchely*, dép. de *Thay-ming-fou*, par 36°30′ de latitude).
W. 301.....	245	Même royaume, même période, 6e année, 2e lune, jour *Ting-mao*, (31 mars), tremblement de terre dans le district de *Nan-ngan* (*Kong-tchang-fou*, *Chen-sy*, par 35° de latitude).
W. 301.....	248	Dans le royaume de *Ou*, période *tchy-ou*, 11e année, 2e lune, la terre trembla à l'est du *Kiang*.
W. 302.....	250	Dans le royaume de *Ou*, période *Tchy-ou*, 13e année, 8e lune, à *Tan-yang* (canton à l'est de *Nan-kin*, latit. 32°, longit. 117°), à *Kuu-yong* (latit. 31°58′, longit. 116°48′), et dans le royaume de *Kou pou-ming*, plusieurs montagnes tombèrent; les rivières sortirent de leur lit.
W. 301.....	263	Royaume des *Heou-han*. — Période *Yen-hing*, 1re année, tremblement de terre dans le pays de *Chou* (*Sse-tchuen* occidental).
W. 302.....	265	Royaume de *Ouey*. Période *Hien-chy*, 2e année, 2e lune, aux monts *Thai-hing* (chaîne nord-est-sud-ouest par 110° de longitude dans le *Chansy*), il y eut de grands éboulements. Ils indiquaient la fin des *Ouey*, qui conquirent la Chine entière et prirent le nom de *Tsin*.
W. 302.....	267	Dynastie *Tsin*. — Sous *Wou-ty*, période *Thay-chy*, 3e année, 3e lune, jour *Wou-ou* (27 mars), le mont *Thay-chy* (aux grandes pierres) s'écroula.
W. 302.....	268	Même période, 4e année, 7e lune, il y eut un éboulement ou affais-

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 302....	268	sement au mont *Thay* (du *Chan-tong*), sur une étendue de 3 *li* ($\frac{3}{10}$ de lieue).
W. 301.....	271	— 5e année, 4e lune, jour *Sin-Yeou* (18 mai), tremblement de terre (probablement à la cour *Lo-yang*).
W. 301.....	276	— 7e année, 6e lune, jour *Keng-chin* (6 juill.), tremblement de terre.
W. 301.. ..	285	Période *Khian-ning*, 2e année, 8e lune, jour *Keng-tchin* (28 août), tremblement de terre dans les provinces au midi et à l'est du fleuve Jaune, à *Ping-yang* (latitude 36°, longitude 109°).
W. 301....	278	— 4e année, 6e lune, jour *Ting-ouey* (16 juill.), tremblement de terre dans les districts de *Yn*, de *Ping*, de *Kouang*, de *Wou*. Au jour *Kia-tseu* (2 août), nouvelle secousse. (*Yn* et *Ping* comprenaient le *Chan-sy*.) *Wou-tcheou* était le nom de *Ping-leang*, au centre du *Chensy*.
W. 301.....	281	Période *Thay-khang*, 2e année, 2e lune, jour *Keng-chin* (15 mars), tremblement de terre dans le pays au midi du *Hoai* et à *Tan-Yang* (près de *Nan-king*).
W. 301.....	284	— 5e année, au 1er jour de la 3e lune, *Gin-tchin* (31 mars), tremblement de terre à la cour (*Lo-yang*).
W. 302....		Même année (lune non citée), jour *Keng-ou*, au *Miao* ou temple de l'Empereur *Huen-ty*, la terre s'enfonça.
W. 301.....	285	— 6e année 7e lune, jour *Ky-tcheou* (19 septembre), tremblement de terre.
W. 302.....		Même année, 10e lune, dans le district de *Nan-ngan*, *Koung-Tchong-fou*, latit. 35°, longit., 102° 22′; le mont *Tsin-ching* s'écroula. Une eau bouillonnante sortit de terre.
W. 301.....	286	— 7e année, 7e lune, tremblement de terre dans le district de *Nan-ngan*, (*Koung-Tchang-fou*, latit. 35°, longit. 102° 22′), à *Kien-wey* (*Sse-tchuen*, département de *Kia-ting-fou*, latitude 29° 20′, longit. 120°). A la 8e lune, tremblement de terre à la cour (*Lo-yang*).
W. 302....		Même année, 2e lune, à *Tchu-chi* (district de *Kien-wey*, près de *Kia-ting-fou*, latitude 29° 27′, longitude 102°), le mont *Thay lou* s'écroula. La commotion détruisit beaucoup d'habitations.
W. 301.....	287	— 8e année, 5e lune, jour *Gin-tse* (4 juin), dans le district de *Kien-ngan* (extrémité occidentale du *Sse-tchuen*, par 27 à 28° de latitude), la terre trembla. 7e lune, autre secousse dans le district d'*Yn-ping* (même province, latit. 32°, longit. 102°), 8e lune, tremblement de terre à *Tan-yang* (à l'est de *Nan-king*).
W. 302.....		Même année, 8e lune, il y eut de grandes pluies; la terre s'effondra sur une largeur de 5 pieds. La profondeur était de plusieurs dixaines de pieds. Il y avait au milieu des débris de navires.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301....	288	— 9e année, 1re lune, dans le pays d'*Hoey-ky* (nord du *Fokien* et *Tchekiang*), à *Tan-yang* (est de *Nanking*, à *Ou-hing*, latit. 31° sur la côte de *Tche-kang*), la terre trembla. — A la 4e lune, jour *Sin-yeou* (8 avril), dans les pays de *Tchang-cha* (*Hou-kouang*, par 26 à 28° de latit.), de *Nan-hai* (*Kouang-tong*, et pays riverains de la mer méridionale), la terre trembla en huit endroits. — De la 7e à la 8e lune, on compta encore quatre tremblements de terre; à trois de ces secousses on entendit un bruit semblable à celui du tonnerre. — A la 9e lune, la terre trembla dans le district de *Lin-ho*. — A la 12e lune, nouveau tremblement de terre.
W. 301.....	290	— 10e année, 12e lune, jour *Ky-hay* (6 janvier), tremblement de terre à *Tan-yang* (à l'est de *Nan-king*).
W. 301.....	290	Période *Yong-chy*, 1re année, 1re lune, nouveau tremblement de terre. (Les historiens expliquent cette succession de tremblements de terre par la décadence rapide de la dynastie *Tsin*, depuis sa fondation en 265.)
W. 301....	292	Sous *Hoey-ty*, période *Yuen-khang*, 1re année, 12e lune, jour *Sin-yeou* (18 janvier 292), tremblement de terre à la cour (*Lo-yang*, par 34° 35′ latitude, *Honan-fou*).
W. 301 et 302	294	— 4e année, 2e lune, dans le pays de *Chang-ko* (*Pe-tchely*, par 39 à 40°), dans celui de *Chang-yong*, frontière du *Chensi* et du *Hou-kouang*, latit. 33°, dans le *Leao-tong*, il y eut une violente secousse. A la 5e lune, dans le *Chou-kiun* (*Sse-tchuen* occidental), une montagne se déplaça ou s'écroula. Au midi du *Hoai* (entre le *Hoai* et le *Kiang*, longit. 114°, à *Cheou-tchun* des eaux torrentielles sortirent de terre, des montagnes s'écroulèrent. Ce pays est *Cheou-tcheou* du *Kiang-nan*, latitude 32° 35′. Des terres s'enfoncèrent et firent tomber des constructions. — D'après le *Kiv*. 302, les fissures ou dépressions du sol avaient jusqu'à 300 pieds en largeur et en longueur. — Dans ce même district de *Cheou-tchun*, à la 6e lune, il y eut de grands coups de tonnerre, des montagnes s'affaissèrent ou s'éboulèrent, la terre se fendit, des maisons furent renversées. — Même événement dans le pays de *Chang-yong*, frontière du *Chen-si* et du *Hou-kouang*, latit. 33°. A la 8e lune, dans le pays de *Chang-ko* (nord du *Pe-tche-ly*), la terre trembla. Un torrent jaillit et tua plus de 100 personnes. — Dans le pays de *Kuu-yong*, latit. 31° 34′, longit. 116°, la terre se fendit sur une largeur de 360 pieds et une longueur de 840. Il en sortit de l'eau. — Dans le pays de *Chang-yong*, frontière du *Chen-si* et du *Hou-kouang*, latit. 33°, en quatre lieux, des montagnes s'ébou-

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES. de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301 et 302	294	lèrent. La terre s'enfonça sur une largeur de 300 pieds et une longueur de 1300. Il en sortit de l'eau qui tua des hommes.
		A la 10e lune, tremblement de terre à la cour.
		A la 11e lune, tremblement de terre à *Nan-yang* (*Honan*, latitude 33° 36′, longitude 110°), dans le royaume de *Leang* (*Chen-sy* méridional et *Sse-tchuen* boréal).
		A la 12e lune, tremblement de terre à la cour (*Lo-yang*).
W. 301.....	295	Période *Yong-khang*, 5e année, 5e lune, jour *Ting-tcheou* (18 mai), la terre trembla. A la 6e lune, tremblement de terre à *Kin-tching*. (*Kin* à l'ouest du *Chen-sy*, latitude 36°).
W. 301.....	296	— 6e année, 1re lune, jour *Ting-tcheou* (12 mars), tremblement de terre.
W. 301.....	298	— 8e année, 1re lune, jour *Keng-tchin* (6 mars), tremblement de terre.
W. 301....	302	Période *Thai-ngan*, 1re année, 12e lune, tremblement de terre.
W. 301.....	303	— 2e année, 12e lune, jour *Keng-tchin* (5 décembre), tremblement de terre.
W. 302.....	307	Sous *Hiao-Huay-ty*, période *Yong-kia*, 1re année, 3e lune, au nord-est de *Lo-yang* (*Honan-fou*, lat. 34° 40′), la terre s'effondra à *Pou-kouang-li*.
W. 302.....	308	2e année, 7e lune, jour *Wou-tchin* (28 août), dans le pays de *Tang-yang* (district de *Tchin-tien-fou*, *Hou-kouang*, entre le *Han* et le *Kiang*, latitude 31°), la terre s'entrouvrit en trois endroits, sur une largeur de 30 pieds et une longueur de 300 pou (1800 pieds). *Id.*, 8e lune, jour *I-hai* (6 sept.), à *Kien-tching* (*Po-tcheou* du *Chantong*)
W. 301....	309	— 3e année, 10e lune, dans les districts *King* et *Siang* (pays entre le *Han* et le *Kiang*, partie du *Hou-kouang*), il y eut des tremblements de terre.
		Même année, 10e lune, dans le district de *Y-tou* (*Hou-kouang*, latitude 30° 28′), le mont *Y-tao* (chemin des barbares) s'éboula.
W. 301.....	310	— 4e année, 4e lune, dans le pays à l'est du *Siang* (*Hou-kouang*), le mont *Ling* aux pierres noires tomba. — A la 4e lune, la terre trembla dans le *Young-tcheou* (*Chen-sy* boréal).
W. 301.....	314	Sous *Min-ty*, période *Khien-hing*, 2e année, 4e lune, jour *Kia-tchin* (15 mai), tremblement de terre.
W. 301....	315	— 3e année, 6e lune, jour *Ting-mao* (22 juillet), nouveau tremblement de terre à *Tchang-ngan* (*Si-ngan fou* du *Chen-sy*, latitude 34° 10′).
W. 301 et 302.	318	Sous *Yuen-ty*, période *Thay-Hing*, 1re année, 4e lune, à *Si-ping* (*Si-ning* à l'ouest du *Chen-sy*, latitude 37°), la terre trembla, un torrent jaillit. — A la 2e lune, à *Liu-ling* (*Kiang-si*, lat. 27), *Yu-tchang*

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301 et 302	318	(*Nan-tchang-fou* du *Kiang-si*, lat. 28° 37′), *Wou-tchang* (capitale du *Hou-Kouang*, lat. 30° 34′), *Si-ling* (*Hoang-tchong-fou* du *Hou-Kouang* lat., 30° 26′), la terre trembla, un torrent jaillit, des montagnes s'écroulèrent.
W. 301.....	319	— 2e année, 5e lune, jour *Ki-tcheou* (24 mai), au mont de *Ky-chan*, la terre trembla; des montagnes tombèrent et tuèrent des hommes.
W. 301.....	320	— 3e année, 4e lune, jour *Keng-yn* (19 mai), tremblement de terre à *Tan-yang* (est de *Nan-king*), dans le district de *Ou* (même localité), dans les monts *Tsin* près de *Fou-tcheou*, côte orientale de la Chine, par 26 à 32° de latitude.
W. 302.....		Même année dans le district de *Nan-ping* (*Hou-kouang*, par 30° de lat.), une montagne s'écroula. — On en sortit des milliers de livres d'*Hiong-hoang* (soufre mâle, orpiment).
W. 302.....	321	— 4e année, 8e lune, le mont *Tchang* (sur la côte du *Tche-kiang*, lat. 29°), s'éboula ou s'affaissa. Il en sortit une masse d'eau considérable, qui inonda tous les environs; de grands arbres furent déracinés.
W. 301.....	327	Sous *Tching-ty*, période *Khien-ho*, 2e année, 2e lune, dans le district de *Kiang-ling* (*King-tcheou* du *Hou-kouang*, latitude 30° 20′, longitude 109° 30′), la terre trembla. A la 3e lune, à *Y-tcheou* (*Tching-tou-fou* du *Sse-tchuen*, latitude 30° 50′, longitude 101°), autre tremblement de terre. A la 4e lune, jour *Ki-ouey* (12 mai), dans le district de *Siang-tcheou* (sur le *Siang-kiang* par 27 à 28 degrés de latitude, partie méridionale du *Hou-kouang*), autre tremblement de terre.
W. 302.....	329	— 4e année, 10e lune, aux monts *Tchai-sang* et *Lu* (près de *Kieou-kiang-fou*, lat. 29° sur le lac *Po-yang*), le côté nord-ouest s'éboula.
W. 301.....	334	— 9e année, 3e lune, jour *Ting-yeou* (14 mai), dans le pays d'*Hoey-ky* (nord du *Fo-kien* et *Tche-kiang*), la terre trembla.
W. 301.....	345	Sous *Mou-ty*, période *Yong-ho*, 1re année, 6e lune, jour *Kouey-hay* (9 août), la terre trembla. (La cour était toujours à *Lo-yang*.)
W. 301.....	346	— 2e année, 12e lune, tremblement de terre.
W. 301.....	347	— 3e année, 1re lune, jour *Keng-tchin* (17 février), tremblement de terre. — A la 9e lune, nouveau tremblement de terre.
W. 301.....	348	— 4e année, 10e lune, jour *Ki-ouey* (17 novembre), tremblement de terre.
W. 301.....	349	— 5e année, 1re lune, jour *Keng-yn* (16 février), tremblement de terre.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 302.....	351	— 7e année, 9e lune, il y eut des éboulements à deux collines nommées *Thsoung-yang* et *Sun-ping*.
W. 301.....	353	— 9e année, 8e lune, jour *Ting-yeou* (30 septembre), la terre trembla à la cour; on entendit un bruit semblable à celui du tonnerre.
W. 301.....	354	— 10e année, 1re lune, jour *Ting-mao* (27 février), la terre trembla; on entendit un bruit semblable à celui du tonnerre. — Les poules se mirent à crier.
W. 301....	355	— 11e année, 4e lune, jour *Y-yeou* (11 mai), tremblement de terre; — à la 5e lune, jour *Ting-ouey* (2 juin), tremblement de terre.
W. 301.....	358	Période *Hing-ping*, 2e année, 11e lune, jour *Sin-yeou* (27 novembre), tremblement de terre.
W. 301... .	361	— 5e année, 8e lune, tremblement de terre dans le *Leang-tcheou*, (*Chen-sy* et *Sse-tchuen*, par 32 à 34 degrés de latitude).
W. 301.....	362	Sous *Ngay-ty*, période *Lung-ho*, 1re année, 4e lune, jour *Kia-su* (23 mai), tremblement de terre.
W. 302 ...	363	Période *Hing-ning*, 1re année, 4e lune, jour *Kia-su* (18 mai), tremblement de terre dans le district de *Yang-tcheou* (*Kiang-nan*, latitude 32°10′, longitude 116°); les lacs de ce district débordèrent.
W. 301.....	364	— 2e année, 3e lune, jour *Keng-yn* (29 mars), tremblement de terre à *Kiang-ling* (*King-tcheou* du *Hou-kouang*, latitude 30°30′).
W. 301....	366	Sous *Hai-si-kong*, période *Thay-ho*, 1re année, 2e lune, dans le *Leang-tcheou* (partie du *Chen-sy* et du *Sse-tchuen*, par 32 à 34 degrés de latitude), la terre trembla. Il jaillit de l'eau.
W. 301....	372	Sous *Khian-wen-ty*, période *Khian-ngan*, 2e année, 10e lune, jour *Sin-ouey* (23 novembre), tremblement de terre à *Ngan-tching* (districts de *Ki-ngan* et d'*Youen-tcheou* du *Kiang-sy*, par 27 et 28 degrés de latitude).
W. 301....	373	Sous *Hiao-wou-ty*, période *Ning-khang*, 1re année, 10e lune, jour *Sin-ouey* (18 novembre), tremblement de terre.
W. 301....	374	— 2e année, 2e lune, jour *Ting-sse* (4 mars), tremblement de terre. — A la 7e lune, jour *Kia-ou* (7 août), nouveau tremblement de terre dans le *Leang-tcheou* (partie du *Chen-sy* et du *Sse-tchuen*, par 32 à 34 degrés de latitude); des montagnes s'écroulèrent.
W. 301....	377	Période *Thay-yuen*, 2e année, à la 3e lune intercalaire, jour *Gin-ou* (12 mai), tremblement de terre. — A la 5e lune, jour *Ting-tcheou* (6 juillet), tremblement de terre.
W. 301.....	386	— 11e année, 6e lune, jour *Ki-mao* (21 juillet), tremblement de terre.
W. 301.....	390	— 15e année, 3e lune, jour *Ki yeou* (30 juillet), le soir, tremblement

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	390	de terre. A la 8e lune, on sentit une secousse à la cour (elle était alors à *Nanking*). A la 12e lune, jour *Ki-ouey* (5 février 391), autre tremblement de terre.
W. 301.....	392	— 17e année, 6e lune, jour *Kouey-mao* (13 juillet), tremblement de terre. Autre tremblement de terre à la 12e lune, jour *Ki-ouey* (25 janvier 393).
W. 301.....	393	— 18e année, 1re lune, jour *Kouey-hay* (29 janvier), 1er de la lune, et 2e lune, jour *Y-ouey* (2 mars), pendant la nuit, tremblements de terre.
W. 301.....	400	Sous *Ngan-ty*, période *Loung-ngan*, 4e année, 4e lune, jour *Y-ouey* (24 mai), la terre trembla. — A la 9e lune, jour *Kouey-tcheou* (9 octobre), tremblement de terre.
W. 301.....	408	Période *Y-chy*, 4e année, 1re lune, jour *Gin-tseu* (29 février), la terre trembla avec un grand bruit, pendant la nuit. — A la 10e lune, jour *Kouey-hay* (6 novembre), autre tremblement de terre.
W. 301.....	409	— 5e année, 1re lune, jour *Wou-su* (9 février), la nuit, à *Tsin-yang* (district de *Kieou-kiang*, sur le lac *Po-yang*, latitude 29° 54′, *Kiang-sy*), la terre trembla. On entendit un bruit semblable à celui du tonnerre.
T.....		Même année, dans les états de *Ouey*, il y eut un éboulement au mont *Heng* (*Chan-sy*, latitude 39°50′, longitude 110°).
W. 301.....	412	— 8e année, depuis la 1re lune jusqu'à la 4e, à *Nan-khang* (*Kiang-sy*, lat. 29° sur le lac *Po-yang*), à *Lou-ling* (département de *Ki-ngan*, lat. 27°), on ressentit quatre secousses.
W. 302.....		Même année, 3e lune, jour *Gin-yn* (29 mars), dans le pays de *Chan-yn* (département de *Thai-toung-fou*, *Chan-sy*, latitude 40°), la terre s'enfonça sur une étendue de 40 pieds en longueur et en largeur. — Il y eut un bruit semblable à un coup de tonnerre.
W. 302.....	414	— 10e année, 5e lune, jour *Wou-yn* (28 juin), à la porte de *Sy-ming*, la terre s'enfonça; il jaillit de l'eau qui ébranla les fondations.
W. 302.....	415	— 11e année, 5e lune, au mont *Ho-chan* (*Kiang-nan*, lat. 31°), il y eut un éboulement; on en retira 6 cloches de cuivre.
W. 302.....	417	— 13e année, 7e lune, dans le district de *Han-tchong* (latitude 33°, longitude 104° 50′), arrondissement de *Tching-kou-hien*, au bord de la rivière de *Han*, on entendit un bruit semblable à un coup de tonnerre; la berge s'éboula, et on en retira 12 cloches de cuivre.
W. 301.....	420	Dynastie *Soung*. — Sous *Wou-ty*, période *Yong-tsou*, 1re année, pendant l'automne, à la 7e lune, jour *Ki-sse* (10 septembre), la terre trembla. (La cour était à *Khian-khang* ou *Nan-king*.)

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	435	Sous *Wen-ty*, période *Yuen-kia*, 12e année, 4e lune, pendant l'été, tremblement de terre.
W. 301.....	438	— 15e année, 7e lune, jour *Sin-ouey* (9 août), tremblement de terre.
W. 301.....	458	Sous *Hiao-wou-ty*, période *Thai-ming*, 2e année, 4e lune, jour *Sin-tcheou* (26 mai), tremblement de terre.
W. 301.....	462	— 6e année, 7e lune, jour *Kia-chin* (6 août), tremblement de terre, accompagné d'un bruit semblable à celui du tonnerre. La secousse fut très-forte dans le district de *Yen-tcheou* (*Chan-tong*, par 36° de latitude). Dans le district de *Lou* (partie méridionale du *Chan-tong*), deux montagnes furent ébranlées.
W. 301.....	477	Sous *Fey-ty*, période *Yuen-ching*, 5e année, 5e lune, tremblement de terre.
W. 301.....	499	Dynastie *Thsy*. — Sous *Tong-hcen-heou*, période *Yong-yuen*, 1re année, 7e lune, tremblements de terre qui ne cessèrent ni jour ni nuit, jusqu'à la fin de l'année. — Beaucoup de petites maisons furent renversées.
W. 301.....	506	Dynastie *Liang*. — Sous *Wou-ty*, période *Thien-kien*, 5e année, 12e lune, à la cour, on ressentit un tremblement de terre.
W. 302.....	521	Période *Pa-thong*, 2e année, dans le canton de *Chi-kou* (tambour de pierre) (*Yun-nan*, *Tchin-nan-tcheou*, latitude 25° 10′), arrondissement de *Chy-ping*, il s'ouvrit subitement une excavation qui avait 60 pieds 6 pouces de côté, et 320 pieds de profondeur.
W. 301.....	522	— 3e année, 1re lune, dans le district de *Khien-khang* (*Nan-king*), la terre trembla.
W. 301.....	525	— 6e année, 12e lune, tremblement de terre à la cour (*Nan-king*).
W. 301.....	537	Période *Thai-thong*, 3e année, 11e lune, tremblement de terre à *Khien-khang* (*Nan-king*).
W. 301.....	541	— 7e année, 2e lune, tremblement de terre à *Khien-khang* (*Nan-king*).
W. 302.....	543	Dynastie *Ouey* dans le nord. — Sous *Hiao-tsing-ti*, période *Wou-ting*, 2e année, dans le pays de *Si-ho* (*Fen-tcheou-fou*, *Chan-sy*, par 37 et 38° de latitude), la terre s'enfonça. — Un feu parut et sortit du palais impérial.
W. 301.....	546	Période (*Tchong-ta-tong*, oubliée dans le texte), 1re année, à la 1re lune intercalaire, tremblement de terre.
W. 301.....	549	Période *Thai-thsing*, 3e année, 4e lune, à *Khien-khang* (*Nan-king*), la terre éprouva deux commotions.
W. 301.....	558	Dynastie *Tchin*. — Période *Yong-ting*, 2e année, 5e lune, tremblement de terre à *Khien-khang* (*Nan-king*).

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	563	Dynastie des *Heou-tsy* dans le nord. — Période *Ho-thsing*, 2e année, tremblement de terre dans le *Ping-tcheou* (district de *Thay-yuen-fou*, *Chan-sy*, par 38° de latitude).
W. 301.....	572	Période *Thay-khien*, 4e année, 11e lune, tremblement de terre.
W. 301 et 302.	573	Dynastie *Heou-tcheou* dans le nord. — Période *Khien-te*, 2e année; dans le *Leang-tcheou* (*Chensy*, *Sse-tchuen*, par 32 à 34° de latit.), la terre trembla, s'effondra et il en sortit un torrent.
W. 302.....	587	Dynastie *Tchin*. — Période *Tching-ming*, 1re année, 1re lune, la terre trembla. Pendant la division de la Chine de l'an 420, jusqu'à l'an 587, les guerres et troubles continuels n'ont pas permis de tenir des registres détaillés des divers tremblements de terre.
W. 301.....	594	Dynastie *Souy*. — Sous *Wen-ty*, période *Khay-hoang*, 14e année, 5e lune, tremblement de terre à la cour (*Lo-yang* ou *Honan-fou*, lat. 34°45′).
W. 302.....	600	— 20e année, 11e lune, jour *Wou-tse* (14 décembre), tremblement de terre général dans tout l'empire.
W. 301.....	602	Période *Jin-cheou*, 2e année, 4e lune, tremblement de terre dans les pays de *Ky* (*Fong-tsiang-fou* du *Chensi*), d'*Yong* (arrondissement de *Si-ngan-fou*, par 34° de latitude, midi du *Chen-si*).
W. 302.....	603	— 3e année, éboulement au mont *Tsieou-ko* dans le *Leang-tcheou*, (partie du *Sse-tchuen* et du *Chensi*, par 32 à 34 degrés de latit.)
W. 302.....	611	Période *Ta-nie*, 7e année, éboulement aux monts *Ti-tchu* (colonnes de pierre près de *Chen-tcheou*, *Honan*, latitude 34°50′.) Le fleuve Jaune fut obstrué et s'écarta de son lit, sur un espace de plusieurs dixaines de *ly* (plusieurs lieues).
W. 301.....	619	Dynastie *Thang*. Période *Wou-te*, 2e année, 10e lune, jour *Y-ouey* (11 novembre), tremblement de terre à la cour (*Tchang-ngan*, latit. 34°10′, longitude 106°30′.)
W. 301.....	624	— 7e année, 7e lune, dans le *Tsuen-tcheou* (département du *Hou-kouang* méridional, ancien *Tchang-cha*, latitude 29° à 33°, longitude 111° 38′), la terre trembla. Des montagnes s'éboulèrent et encombrèrent le lit du *Kiang*, qui déborda.
W. 301.....	633	Période *Tching-kuen*, 7e année, 10e lune, jour *Y-tcheou* (27 novembre), tremblement de terre à la cour.
W. 302.....	634	— 8e année, 7e lune, dans le *Long-yeou* (*Chensy* boréal), une montagne s'écroula. Elle était haute et escarpée. Du haut en bas, elle se réduisit en fragments.
W. 301.....	638	— 12e année, 1re lune, jour *Gin-yn* (11 février), il y eut un tremblement de terre dans les deux districts *Song* et *Tsong*, à l'ouest du *Sse-Tchuen*, pays des *Nan-khiang*, lat. 32° et 33°; beaucoup de constructions furent détruites.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	646	— 20e année, 9e lune, jour *Sin-hay* (5 novembre), tremblement de terre dans le *Ling-tcheou* (département de *Ning-hia, Chensy*, lat. 38°), avec un bruit semblable à celui du tonnerre.
W. 301.....	649	— 23e année, 8e lune, 1er jour, *Kouey-yeou* (12 septembre), dans le *Ho-tong* (à l'est du fleuve Jaune, *Chan-sy*), tremblement de terre. Il fut très fort, surtout dans le district de *Tsin* (latitude 36° *Ping-yang* du *Chansy*), où plus de 50 personnes furent tuées. Même lune, au jour *Y-hay* (14 septembre), il y eut un nouveau tremblement de terre. Même année, 11e lune, jour *Y-tcheou* (2 janvier 650), autre tremblement de terre.
W. 301.....	650	Période *Yong-ouei*, 1re année, 4e lune, jour *Ki-sse*, 1er de la lune, (6 mai), dans le district de *Tsin* (latitude 36°, *Chansy, Ping-yang-fou*), la terre trembla. Même lune, au jour *Ki-mao* (16 mai), nouvelle secousse. A la 6e lune, jour *Keng-tchin* (16 juillet), autre tremblement de terre, accompagné d'un bruit semblable à celui du tonnerre.
W. 301.....	651	— 2e année, 10e lune, autre tremblement de terre. 11e lune, jour *Wou-yn* (5 janvier 652), tremblement de terre dans le district de *Ting-siang* (*Chansi*, lat. 38° 22′, long. 110° 38′).
W. 301.....	677	Période *Y-fong*, 2e année, 3e lune, jour *Keng-tchin* (25 avril), tremblement de terre à la cour (*Tchang-ngan* ou *Si-ngan-fou*, latitude 34° 10′, longitude 106° 30′).
W. 301.....	680	Période *Yong-chun*, 1re année, 10e lune, jour *Kia-tseu* (9 novembre), tremblement de terre à la cour.
W. 302.....	686	Période *Tchuy-kong*, 2e année, 9e lune, jour *Ki-sse* (24 octobre), dans le pays de *Yong-tcheou*, arrondissement de *Sin-fong-hien* (*Lin-thong* du *Chensy*, près *Si-ngan-fou*, latitude 34° 20′), canton de *Wou-ling*, par un orage mêlé de pluie, de tonnerre et d'éclairs, une montagne s'éleva haute de 100 pieds. Il y avait sur cette montagne un lac d'une étendue de 300 *meou* (17 hectares environ).
W. 301.....	687	— 3e année, 10e lune, jour *Y-hay* (25 octobre), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	688	— 4e année, 7e lune, jour *Wou-ou* (3 août), nouveau tremblement de terre. A la 8e lune, jour *Wou-su* (12 septembre), à *Chin-tou*, tremblement de terre.
W. 302.....	689	Période *Yong-tchang* (une seule année). Dans le *Hoa-tcheou* (*Chensy*, confluent de l'*Ouey* et du fleuve Jaune par 34° de latitude), sur la berge australe de la rivière Rouge (*Tchy chouy*), il y a une grande mon-

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
V. 302.....	689	tagne. Au milieu du jour, un orage obscurcit soudainement le ciel. On entendit un bruit sourd semblable à celui du tonnerre. En un instant, la montagne se déplaça vers l'est de plus de 500 pieds. Elle arrêta la rivière Rouge. Elle renversa plus de 30 maisons du bourg de *Tchang*. Au même point où existait une élévation de plus de 2000 pieds, l'eau fut profonde de 300 pieds. Les plantes, les arbres qui étaient sur la côte périrent entièrement.
V. 301.....	694	Période *Yan-tsay*, 1re année, 4e lune, jour *Gin-su* (8 mai), tremblement de terre dans le *Tchang-tcheou* (*Kiang-nan*, lat. 32°, côté de la mer).
V. 301.....	705	Période *Ta-tsou*, 1re année, 7e lune, jour *Y-hay* (22 juillet), dans les cinq districts *Yang* (*Yang-tcheou* du *Kiang-nan*, lat. 32°30′), *Thsou* (*Hoai-ngan* du *Kiang-nan* par 33°30′), *Tchang* (*Kiang-nan*, latit. 32°), *Jun* (*Tchin-kiang*, lat. 32° 14′), et *Lou* (*Chan-tong* méridional), tremblement de terre.
V. 301.....	706	— 2e année, 8e lune, jour *Sin-hay* (22 août), dans six districts du *Kian-nan* (*Sse-tchuen*), la terre trembla.
V. 301.....	710	Période *King-long*, 4e année, 5e lune, jour *Ting-tcheou* (28 juin), la terre trembla dans l'arrondissement d'*Yen-hien* (*Tche-kiang*, 29°45′).
V. 301.....	712	Période *King-yun*, 3e année, 1re lune, jour *Kia-su* (14 février), dans trois districts, *Ping*, *Fen* et *Kiang* (*Ping* est *Thay-yuen*, latitude 38°. *Fen-tcheou* et *Kiang-tcheou* sont dans la même vallée du *Fen-ho*, par 36° et 37° de latitude), il y eut un tremblement de terre; les secousses renversèrent des maisons et firent périr plus de cent individus.
V. 302.....	729	Période *Khay-yuen*, 17e année, 4e lune, jour *Y-hay* (17 mai), il y eut un ouragan, des éclairs, une commotion. Le mont *Lan-tien* (sud-est de *Si-ngan-fou* où était la cour) se brisa et se fendit sur plus de 500 pieds.
V. 301.....	734	— 22e année, 2e lune, jour *Gin-yn* (18 mars), dans le district de *Thsin* (*Chensy* central, *Thsin-tcheou*; lat. 35°), la terre trembla. Au nord-ouest, on entendit un bruit sourd qui ne cessait pas un instant. La commotion fut terrible. Elle renversa nombre d'habitations et fit périr plus de 4000 individus.
V. 301.....	738	— 26e année, 3e lune, jour *Kouey-sse* (18 avril), tremblement de terre à la cour (*Tchang-ngan* ou *Si-ngan-fou*, latitude 34°10′, longitude 106°30′).
V. 301.....	756	Période *Tchy-te*, 1re année, 11e lune, jour *Sin-hay*, 1er de la lune, (27 novembre), dans le *Ho-sy* (province à l'ouest du fleuve Jaune, *Chensy*), la terre trembla, s'entrouvrit. Il y eut un bruit sourd; des bâtiments furent renversés. Les commotions furent très-fortes dans

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	756	les districts *Tchang-ye*, *Yeou-youen* (*Kan-tcheou* nord du *Chensy*, *Sotcheou*). Elles durèrent jusqu'à la 3e lune de la 2e année (757). Alors au jour *Kouey-hay* (8 avril) elles cessèrent.
W. 301....	767	Période *Ta-ly*, 2e année, 11e lune, jour *Gin-chin* (21 décembre), tremblement de terre à la cour (*Tchang-ngan*, latitude 34°10′, longitude 106°30′). La secousse vient du nord-est ; par trois fois on entendit un bruit semblable à celui du tonnerre.
W. 301.....	768	— 3e année, 5e lune, jour *Ping-su* (2 juillet), nouveau tremblement de terre.
W. 302.....	771	— 6e année, 4e lune, jour *Wou-yn* (10 avril), la terre s'effondra dans la plaine à l'ouest de *Lan-tien* (sud-est de *Si-ngan-fou*, latit. 34° 10′, longitude 106°30′).
W. 302.....	774	— 9e année, 11e lune, jour *Wou-su* (10 décembre), dans le district de *Thong*, à *Hia-yang* (embouchure du *Ouey*, dans le fleuve Jaune, latitude 34°; *Hia-yang* est *Ho-yang*), une montagne fut transportée au bord du fleuve Jaune. On entendit un bruit semblable à un coup de tonnerre.
W. 301.....	777	— 12e année, dans les deux districts *Heng* et *Ting* (*Petchely*, arrondissement de *Tchin-ting-fou*, lat. 38°30′), on ressentit une forte commotion qui dura trois jours. Dans les districts de *Cho*, de *Lo*, de *Ning*, de *Tsin* (*Chensy* et *Chansy*, par 35 et 36 degrés de lat.), la terre se fendit sur plusieurs dixaines de pieds; il en sortit du sable, des pierres, de l'eau qui couvrit tout le plat pays. Des maisons furent renversées et des centaines d'hommes périrent.
W. 302.....	778	— 13e année, dans le *Tchin-tcheou* (au sud du *Hou-kouang*) le mont *Hoang-Ling* (latit. 25°30′ dans la chaîne des monts *Mey-ling*) s'éboula; plusieurs centaines d'hommes furent tués.
W. 301.....	780	Période *Kien-tchong*, 1re année, 4e lune, jour *Ki-hay* (13 mai), tremblement de terre à la cour (*Tchang-ngan*, latitude 34°10′, longitude 106°30′).
W. 302.....		Au commencement de cette période, dans le district de *Oey* (*Petche-ly*, arrondissement de *Thai-ming-fou*, lat. 36°30′), 40 *li* à l'ouest de *Ouey-hien*, plusieurs *meou* de terre subitement s'allongèrent et se soulevèrent de plusieurs pieds.
W. 302.....	781	— 2e année, le mont *Ho* (*Kiang-nan*) se fendit.
W. 301.....	782	— 3e année, 6e lune, jour *Kia-tseu* (27 juillet), nouveau tremblement de terre.
W. 301.....	783	— 4e année, 4e lune, jour *Kia-tseu* (23 mai), nouveau tremblement de terre. A la 5e lune, jour *Sin-sse* (9 juin), autre tremblement de terre.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	786	Période *Tching-yuen*, 2e année, 5e lune, jour *Ki-yeou* (21 juin), tremblement de terre.
W. 301.....	787	— 3e année, 11e lune, jour *Ting-tcheou* (11 novembre), pendant la nuit, à la cour, à *Tong-tou* (*Honan-fou*, latitude 34° 40′), et dans les districts *Pou* (*Chan-sy*, latitude 34° 30′) et *Chen* (*Honan*, latitude 35°), il y eut un tremblement de terre. (Les lieux indiqués suivent la vallée du fleuve Jaune, ouest-est.)
W. 301....	788	— 4e année, 1re lune, jour *Keng-su*, 1er de la lune (12 février), pendant la nuit, il y eut un tremblement de terre à la cour. Les jours *Sin-hay*, *Gin-tseu*, *Ting-mao*, *Wou-tchin*, *Keng-ou*, *Kouey-yeou*, *Kia-su*, *Y-hay* (13, 14, 29 février, 1, 3, 6, 7, 8 mars), furent tous signalés par des secousses. Elles furent très-fortes dans les deux districts *Kin* (*Chen-si*, *Hing-ngan-tcheou*, latit. 32° 30′), et *Fang* (*Hou-kouang*, latit. 32°). — Des rivières débordèrent; des montagnes se fendirent. Beaucoup de maisons furent détruites.
W. 301.....		Même année, 2e lune, jour *Gin-ou* (15 mars), nouveau tremblement de terre à la cour. Il se renouvela les jours *Kia-chin*, *Y-yeou*, *Ping-chin* (17, 18, 29 mars), à la 3e lune, aux jours *Kia-yn*, *Ki-ouey*, *Keng-ou*, *Sin-ouey* (16, 21, avril; 2, 3 mai); à la 5e lune, aux jours *Ping-yn*, *Ting-mao* (27, 28 juin).
W. 301.....	792	— 8e année, jour *Kia-ou* (sans la lune), tremblement de terre, accompagné d'un bruit semblable à celui du tonnerre. Autre secousse, le jour *Kia-tchin*.
W. 301.....	793	— 9e année, 4e lune, jour *Sin-yeou* (27 mai), tremblement de terre, accompagné d'un bruit semblable à celui du tonnerre. La commotion fut très-forte dans les villes du *Ho-tchong* (*Chan-si*, par 35 et 36°); des murs, des maisons furent renversés. La terre s'entrouvrit; il jaillit de l'eau.
W. 301.....	794	— 10e année, 4e lune, jour *Wou-chin* (9 mai), tremblement de terre à la cour (*Tchang-ngan*, latitude 34° 10′, longitude 106° 30′). — Au jour *Kouey-tcheou* (14 mai), nouveau tremblement de terre.
W. 301....	797	— 13e année, 7e lune, jour *Y-ouey* (8 août), nouveau tremblement de terre.
W. 301....	812	Période *Yuen-ho*, 7e année, 8e lune, tremblement de terre à la cour. Toutes les plantes et tous les arbres furent agités.
W. 302.....	813	— 8e année, 5e lune, jour *Ting-tcheou* (26 juin), le mont *Ta-oey* s'écroula.
W. 301.....	814	— 9e année, 3e lune, jour *Ping-tchin* (2 avril), dans le *Tsuen-tcheou* (district de *Wou-Tchang-fou*, *Hou-kouang*, latit. 29° 33′), la terre

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	814	trembla pendant 80 jours et 80 nuits ; plus de cent individus périrent sous les décombres. La terre s'entrouvrit sur une longueur de 30 *li* (environ 3 lieues).
W. 301.....	815	— 10e année, 10e lune, tremblement de terre à la cour (*Tchang-ngan* ou *Si-ngan-fou*, latit. 34°).
W. 301.....	816	— 11e année, 2e lune, jour *Ting-tcheou* (12 avril), nouveau tremblement de terre.
W. 301.....	820	— 15e année, 1re lune, jour *Wou-tchin* (13 mars), lorsque le nouvel empereur *Mo-tsong* fut installé, la terre trembla.
W. 302.....		Même année, 7e lune, jour *Ting-ouey* (19 août), une montagne s'écroula et tua vingt hommes par sa chute.
W. 301.....	828	Période *Thai-ho*, 2e année, 1re lune, jour *Gin-chin* (4 février), la terre trembla.
W. 301.....	833	— 7e année, 6e lune, jour *Kia-su* (4 août), nouveau tremblement de terre.
W. 301.....	836	Période *Khay-tching*, 1re année, 2e lune, jour *Y-hay* (25 février), nouveau tremblement de terre.
W. 301. ..	837	— 2e année, 11e lune, jour *Y-tcheou* (6 décembre), pendant la nuit, tremblement de terre.
W. 301....	839	— 4e année, 11e lune, jour *Kia-su* (5 décembre), autre tremblement de terre.
W. 301.....	843	Période *Hoey-tchang*, 3e année, 1re lune, jour *Kouey-hay* (8 mars), tremblement de terre dans les deux districts de *Song* (*Kouei-te-fou*, *Honan*) et de *Hao* (*Honan*, latit. 34°), suivant la direction du fleuve Jaune. Même année, 12e lune, jour *Kouey-ouey* (16 janvier 844), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	848	Période *Thai-tchong*, 2e année, 10e lune, jour *Sin-sse* (25 octobre), à *Chang-tou* (cour supérieure), ainsi qu'à *Tchin-wou* (*Chansi*, latitude 39°), dans les pays à l'ouest du fleuve Jaune, dans les districts de *Thian-te* (nord du coude boréal du fleuve Jaune), de *Ling*, de *Wou* (*Ning-hia* et environs), d'*Yan*, d'*Hia* et autres (*Chen-sy* boréal), tremblement de terre qui détruisit beaucoup de constructions et fit périr des dixaines d'hommes.
W. 301.....	858	— 12e année, 8e lune, jour *Ting-sse* (9 octobre), tremblement de terre à *Thay-yuen* (*Chan-sy*, par 38° de latitude).
W. 301.....	860	Période *Khien-thong*, 1re année, 5e lune, tremblement de terre à *Chang-tou*.
W. 301.....	865	— 6e année, 12e lune, dans les deux districts de *Tsin* (*Chan-sy*, *Ping-*

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301	865	*yang*, latit. 36°), et de *Kiang* (*Chan-sy*, latit. 35°), tremblement de terre qui détruisit des constructions. La terre s'entrouvrit. Il en jaillit une forte source dont la couleur était bleu-verdâtre.
W. 301....	867	— 8e année, 1re lune, jour *Ting-ouey*, (14 février), dans les trois districts *Ho-tchong*, *Tsin* et *Kiang* (*Chan-sy*, par 35 à 37 degrés de latitude), il y eut un grand tremblement de terre. Des constructions furent renversées. Des hommes furent tués.
W. 301.....	872	— 13e année, 4e lune, jour *Keng-tseu*, 1er de la lune (11 mai), la terre trembla dans les deux parties orientale et occidentale du *Tche-kiang*.
W. 301	876	Période *Kien fou*, 3e année, 6e lune, jour *Y-tcheou* (14 juillet), dans la ville de *Hioung* (*Pe-tchely*, lat 39°), tremblement de terre; il dura jusqu'au jour *Sin-sse* (30 juillet), de la 7e lune. Les murs de la ville et des maisons furent complétement détruits. La terre s'entrouvrit; il jaillit un torrent qui fit périr beaucoup d'individus. Cette même lune, tremblement de terre à *Po-tcheou* (*Chan-tong*, 35°50'). 12e lune, tremblement de terre à la cour (*Tchang-ngan*, ou *Si-ngan-fou*, *Chensy*). On entendit du bruit.
V. 301.....	877	— 4e année, 6e lune, jour *Keng-yn* (3 août), tremblement de terre dans le district de *Hioung* (*Pe-tche-ly*, par 39°).
V 301....	879	— 6e année, 2e lune, tremblement de terre à la cour. On entendit un bruit semblable à celui du tonnerre. Le mont de *Lan-tien* (au sud-est de *Si-ngan-fou*) se brisa et il en jaillit de l'eau.
V. 301....:	883	Période *Tchong-ho*, 3e année, pendant l'automne, il y eut un tremblement de terre dans le district de *Tsin* (*Ping-yang* du *Chan-sy*, par 36°). — On entendit un bruit semblable à celui du tonnerre.
V. 301.....	886	Période *Kouang-tchy*, 2e année, pendant le printemps, on éprouva des secousses à *Tching-tou* (*Sse-Tchuen*, latit. 30°40'). — Dans le cours d'une seule lune, il y eut une dixaine de secousses. — A la 12e lune, la terre trembla dans le district de *Oey* (*Pe-tchely*, par 36°30' de latitude, arrondissement de *Thai-ming-fou*).
. 302.....	887	— 3e année, 4e lune, dans le district de *Oey* (*Sse Tchuen*, latit. 31°25'), une montagne s'affaissa ou s'éboula; le soleil fut obscurci par la poussière. Les eaux du *Kiang* obstrué se répandirent hors de leur lit.
. 301.....	895	Période *Khien-ning*, 2e année, 3e lune, jour *Keng-ou* (11 avril), il y eut un tremblement de terre dans le *Ho-tong* (partie du *Chan-sy*, à l'orient du fleuve Jaune).
. 302.....	932	Sous les *Thang* postérieurs, période *Tchang-hing*, 3e année, 7e lune,

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 302.....	932	dans le district de *Teng-tcheou* (*Chan-tong*, latit. 38°, bord de la mer), le mont *Tseou-chy-kia* s'affaissa ou s'éboula. Pendant toute la première moitié du dixième siècle, et jusqu'en 970, la Chine fut divisée en plusieurs royaumes, et agitée par des révolutions fréquentes. A cette époque de troubles, les Annalistes n'ont pas pu noter exactement les tremblements de terre et les autres phénomènes physiques.
W. 301.....	965	Dynastie *Soung*. — Période *Khien-te*, 3e année, tremblement de terre à la cour (*Khai-fong-fou*, latitude 34° 50′, longitude 112°).
W. 302.....	986	Période *Yong-chy*, 3e année, dans le district de *Kiai* (à l'ouest du *Chen-sy*, latit. 33° 30′), arrondissement de *Fong-tsing-hien*, le mont *Tsing-loung* (dragon bleu) s'écroula. Les eaux du *Pe-kiang* (*Kiang* blanc) furent obstruées et se répandirent hors de leur lit.
W. 302.....	991	Période *Chun-hoa*, 3e année, 5e lune, dans le district de *Ya-tcheou* (*Sse-tchuen*, latitude 30° 10′, longitude 100° 50′), arrondissement de *Ming-chan-hien*, il y eut un ouragan accompagné de pluie. Le mont *Teng-liao* s'écroula.
W. 301.....	996	Période *Tchy-tao*, 2e année, 10e lune, à l'ouest de *Thong-kouan* (confluent de l'*Ouey* et du fleuve Jaune, par 34° de latitude), jusqu'aux districts de *Ling*, d'*Hia* (*Ning-hia* du *Chen-sy*), *Hoan*, *King* (*King-yang* du *Chen-sy*) et autres, tremblement de terre; beaucoup de maisons furent renversées.
W. 302.....	998	Période *Khien-ping*, 1re année, 7e lune, jour *Keng-ou* (18 août dans le canton de *Ning-hoa* (*Fo-kien*, latit. 26° 15′), au *Fen-choui*, débordement subit qui causa beaucoup de dommages.
W. 301.....	999	— 2e année, 9e lune, tremblement de terre dans le district de *Tchang* (*Kiang-nan*, latit. 32°); beaucoup de maisons furent détruites.
W. 302.....		Même année, 7e lune, jour *Keng-yn* (23 août), dans le district de *Chen*, arrondissement de *Ling-pao-hien* (*Ho-nan*, latitude 34° 45′, longitude 108° 50′, près du fleuve Jaune), par une grande pluie, le côté d'une montagne s'éboula et tua vingt-deux familles.
W. 302.....	1000	— 3e année, 3e lune, jour *Sin-tcheou* (30 avril), pendant la nuit, dans le district de *Thsin* (*Chen-sy*, latit. 34° 40′), arrondissement de *Ta-tse-hien*, à l'enceinte de *San-yang*, par une grande pluie, le côté d'une montagne s'effondra et tua 62 hommes.
W. 302.....	1001	— 4e année, 1re lune, dans le district de *Thsin* (*Chen-sy*, lat. 34° 40′), arrondissement de *Tching-ky-hien*, une montagne s'écroula et tua plus de 60 individus. — A la 9e lune, il y eut deux tremblements de terre dans le district de *King* (*King-yang* du *Chen-sy*, latit. 36°).

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
.301.....	1003	— 6e année, 1re lune, tremblement de terre à *Y-tcheou* (*Tching-tou-fou* du *Sse-tchuen*, par 30° 50′).
.301.....	1004	Période *Khing-te*, 1re année, 1re lune, jour *Ping-chin* (4 février), pendant la nuit, il y eut un tremblement de terre à la cour (*Khai-fong-fou, Honan*, par 35°). Les jours *Kouey-mao* et *Ting ouey* (11 et 15 février), pendant la nuit, il y eut encore un tremblement de terre; toutes les maisons furent ébranlées. — Le jour *Kouei-tcheou* (21 février), la terre trembla à *Kie-tcheou* (*Pe-tchely*, près de l'ancien lit du fleuve Jaune, latitude 37° 38′, longitude 113° 21′).
		Cette même année, à la 2e lune, dans les districts de *Y* (*Tching-tou-fou* du *Sse-tchuen*, latit. 30° 50′), de *Li* (*Sse-tchuen*, 28°), de *Ya* (*Sse-tchuen*, 30°), la terre trembla. A la 3e lune, la terre trembla encore continûment dans le district de *Hing* (*Chun-te-fou, Pe-tchely*, par 37°). A la 4e lune, jour *Ki-mao* (17 mai), pendant la nuit, tremblement de terre dans le district de *Yng* (*Ho-kien-fou, Pe-tchely*, 38° 30′). A la 5e lune, secousses continues dans le district de *Hing* (*Chun-te-fou*). — A la 11e lune, jour *Gin-tseu* (16 décembre), vers le solstice d'hiver, tremblement de terre à la cour. Le jour *Kouei-tcheou* (17 décembre), tremblement de terre à *Chi-tcheou* (*Chan-si*, par 36° 40′ de latitude).
.301....	1007	— 4e année, 7e lune, jour *Ping-su* (6 septembre), tremblement de terre à *Y-tcheou* (*Tching-tou-fou* du *Sse-tchuen*). — Le jour *Ki-tcheou* (9 septembre), dans le district d'*Oey-tcheou* (*Koung-tchang-fou* du *Chen-sy*, par 35°), au cantonnement de *Wa-ting*, il y eut quatre secousses.
.301.....		Même année, même lune, dans le district de *Thsin* (*Chen-sy*, latitude 34° 40′), arrondissement de *Tching-ky-hien*, un côté de montagne tomba, et les familles qui vivaient sur ce point furent tuées.
. Jap., li-66, arti-de la Co-		Même année, soulèvement d'une île au sud de la Corée. — Au milieu de la mer de *Tan-lo*, une montagne s'éleva subitement. — Selon le récit des hommes de ce pays, à l'époque où cette montagne s'éleva, des vapeurs répandirent une grande obscurité; la terre s'agita avec un bruit semblable à celui du tonnerre. Après que la commotion eut duré 7 jours et 7 nuits, la montagne parut et l'obscurité cessa. Sa hauteur pouvait être de 1000 pieds environ et son contour de 40 *ly* environ (4 lieues). Il n'y avait ni plantes ni arbres, mais seulement de la fumée au sommet. De loin, elle paraissait comme une grosse roche de soufre.
301.....	1009	Période *Ta-tchong-yang-fou*, 2e année, 3e lune, tremblement de terre

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	1009	dans le district de *Tai-tcheou* (*Chan-sy*, latitude 39° 10′, longitude 110° 20′).
W. 301.....	1011	— 4e année, 6e lune, dans les districts de *Tchang* et de *Mey* (*Sse-tchuen*, par 32°), il y eut un tremblement de terre. A la 7e lune, à *Tchin-ting-fou* (*Pe-tchely*, latitude 38° 10′, longitude 112° 8′), il y eut une secousse qui renversa des murailles.
W. 302.....	1021	Période *Tien-chy*, 5e année, 5e lune, dans le *Siang-tcheou* (district de *Siang-yang*, *Hou-kouang*, latitude 32°), canton de *Fong-lin-tching*, il jaillit une source haute de 3 pieds, longue de 30 pieds et large de 8 pieds.
Cont. de Ma-touan-lin, *Kiv.* 22.	1022	Dans l'empire des *Liao* (frontière nord de la Chine), période *Thai-phing*, 2e année, 3e lune, la terre trembla, dans les districts *Yun* et *Yng* (vers *Thai-tong-fou*, par 40°). Les maisons furent renversées, la terre s'enfonça; le mont *Kouey-pe* se fendit, sur cinq cents pieds; un torrent jaillit de cette fissure.
W. 301.....	1027	Période *Tien-ching*, 5e année, 3e lune, jour *Wou-tchin* (5 mai), tremblement de terre dans le district de *Thsin* (*Chen-sy*, par 34° de lat.)
W. 301.....	1029	— 7e année, 10e lune, jour *Ping-ou* (29 novembre), tremblement de terre à la cour (*Khai-fong-fou*, par 35°, vallée du fleuve Jaune).
W. 301.....	1037	Période *King-yu*, 4e année, 12e lune, jour *Kia-chin* (24 janvier 1038), dans les trois districts *Hin*, *Tai* et *Ping* (*Chan-sy*, du 36e au 40e degré de latitude), un tremblement de terre détruisit des édifices, des maisons. A *Hin-tcheou* on compta 19742 morts, et 5655 blessés; plus de 50000 personnes furent en danger de périr. — A *Tay-tcheou* on compta 759 morts. A *Ping-tcheou*, 1890 individus furent tués.
W. 301.....	1038	Période *Pao-yuen*, 1re année, 1re lune, jour *Keng-chin* (1er mars), tremblement de terre dans les districts *Ping*, *Hin* et *Tai* (*Chan-sy*, du 35e au 40e degré de latitude). A la 11e lune, nouveau tremblement de terre à *Hin-tcheou* (*Chan-sy*, 39°). A la 12e lune, jour *Kia-tseu* (30 décembre), tremblement de terre à la cour (*Khai-fong-fou*).
W. 301.....	1043	Période *Khang-ly*, 3e année, 5e lune, jour *Y-hay* (18 juin), à *Hin-tcheou*, grand tremblement de terre. — 5e lune, jour *Keng-ou*, autre tremblement de terre à *Hin-tcheou*. On entendit, au nord-ouest, un bruit semblable à celui du tonnerre.
W. 301.....	1045	— 5e année, 7e lune, jour *Ting-yeou* (28 août), tremblement de terre dans le département de *Kouang-tcheou* (district de *Canton*, par 23° de latitude). Même lune, jour *Ki-mao* (10 août), au sud de la cour,

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	1045	et dans le département de *Yo-tcheou* (*Hou-kouang*, latit. 29° 15′ sur le lac *Tong-ting-Hou*), il y eut simultanément un tremblement de terre.
W. 301.....	1046	— 6e année, 2e lune, jour *Wou-yn* (6 avril), tremblement de terre à *Thsing-tcheou* (*Chan-tong*, latit. 36° 30′, longitude 116°). A la 3e lune, jour *Keng-yn* (18 avril), tremblement de terre dans le district de *Teng-tcheou*, (*Chan-tong*, latitude 37°50′ bord de la mer). Le mont *Kuu-yu* se rompit. Aucun tremblement de terre n'avait été aussi sensible. Au fond de la mer, on entendit un bruit semblable à celui du tonnerre. A la 5e lune, jour *Kia-chin* (11 juin), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	1047	— 7e année, 10e lune, jour *Y-tcheou* (14 novembre), tremblement de terre à *Hu-tcheou* du *Ho-nan* (latitude 34°, longitude 110°30′).
	1055	Période *Tchi-Ho*, omise dans le texte, 2e année, 11e lune, jour *Ting-yeou* (4 janvier 1056), pendant la nuit, tremblement de terre à *Sieou-tcheou* (*Kia-hing-fou*, latit. 31°, port de mer). Un grand bruit se fit entendre au nord-ouest; il était semblable au bruit du tonnerre.
W. 301.....	1057	Période *Kia-yu*, 2e année, tremblement de terre dans les districts *Hiong*, *Pa* et autres. (*Petchely* par 39° de latitude: *Hiong*, longitude 113°30′; *Pa*, longitude 114°).
T.....		Cette même année, 4e lune, tremblement de terre dans le *Yeou-tcheou* (environs de *Peking*); plusieurs dixaines de mille individus furent tués.
W. 301.....	1060	— 5e année, 5e lune, jour *Ki-tcheou* (2 juin), tremblement de terre à la cour (*Khai-fong-fou*).
W. 301.....	1067	Période *Chi-ping*, 4e ann., pendant l'automne, dans les départ. de *Tchang*, de *Tsuen*, de *Yan* (*Fo-kien*, par 25 à 27° de latit., côte de la mer), aux deux cantonnements de *Chao-wou* et de *Hing-hoa*, la terre trembla. La commotion fut très-violente à *Tchao tcheou* (*Kouang-tong*, par 23°35′); la terre s'entrouvrit. Une source jaillit. Les maisons du chef-lieu et de deux villes secondaires furent renversées; beaucoup de soldats et de gens de la campagne furent tués. A la 8e lune, jour *Ki-sse* (4 octobre), tremblement de terre à la cour (*Khai-fong-fou*).
W. 302.....	1068	Période *Chi-ning*, 1re année, dans le *Tan-tcheou* (département de *Tchang-cha*, *Hou-kouang*), canton d'*Y-yang* (28°40′ sur le lac *Tong-ting*), au milieu de coups de tonnerre et de secousses violentes, une montagne s'écroula. Il en sortit de l'eau.
W. 301.....		Même année, 7e lune, jour *Kia-chin* (14 août), tremblement de terre

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	1068	(à la cour). Aux jours *Y-yeou* et *Sin-mao* (16 et 21 août), il y eut deux autres secousses. A la 8e lune, aux jours *Gin-yn* et *Kia-tchin* (1 et 3 septembre), on ressentit encore des secousses. Cette même lune, dans le district de *Yun* (*Chan-tong*, *Yun-Tching*, latit. 34°50′ entre le grand canal et le fleuve Jaune,) les deux arrondissements *Su-tching* et *Tong-ngo* éprouvèrent des secousses. Pendant un jour entier, dans le district de *Thsang* (*Petchely*, latit. 38°25′), au lac *Thsing*, et dans le district de *Mo*, actuellement *Jin-khleou*, *Pe-tche-li*, latit. 39°, il y eut aussi des secousses qui détruisirent des constructions appartenant à l'État et à des particuliers.
W. 301.....		A la même époque, dans le *Ho-pe* (province au nord du fleuve Jaune, sud du *Petchely*), il y eut un second grand tremblement de terre. En certains endroits la secousse dura plusieurs minutes, sans s'arrêter. On entendit un bruit semblable à celui du tonnerre. Beaucoup de maisons furent détruites ; beaucoup de personnes furent tuées.
W. 301.....		Même année, 9e lune, jonr *Wou-tse* (17 octobre), dans le district de *Mo*, actuellement *Jin-khieou*, *Pe-tche-li*, latit., 39°, tremblement de terre accompagné d'un bruit semblable à celui du tonnerre. 11e lune, jour *Y-ouey* (23 décembre), tremblement de terre à la cour (*Khai-fong-fou*) et dans le même district de *Mo*. 12e lune, jour *Kouey-mao* (31 décembre), à *Yng* (*Ho-kien-fou*, *Pe-tche-ly*, latit. 38° 30′), grand tremblement de terre ; le jour *Ting-sse* (14 janvier 1069), tremblement de terre à *Ki-tcheou* (*Pe-tche-ly*, latit., 37° 38′). Le jour *Sin-yeou* (18 janvier 1069), à *Thsang* (*Pe-tche-ly*, latit. 38°25′, sur le grand canal), la terre trembla. On en vit jaillir du sable, de la boue, avec des planches de navires, des écailles d'huîtres, des coquillages et autres matières semblabes. 12e lune, à *Tchao-tcheou* (province de *Kouang-tong*, par 23°40′, port de mer), la terre trembla encore. Cette année on ressentit des secousses dans beaucoup de districts. En un seul jour, on éprouva des dixaines de secousses. Dans certains endroits, la terre ne cessa pas de trembler pendant la moitié de l'année.
W. 302.....	1072	Même période, 5e année, 9e lune, jour *Ping-yn* (3 novembre), dans le *Hoa-tcheou* (*Chensy*, confluent de l'*Ouey* et du fleuve Jaune, par 34° de latitude), l'ancien sommet de la petite montagne *Hoa* (*Chao-Hoa*) tomba. Huit grosses masses de pics et ravins se rompirent et se réduisirent en buttes de pierres. De l'est à l'ouest sur 5 *ly* ($\frac{1}{3}$ lieue), du nord au sud sur 10 *ly* (1 lieue environ), tout coula, se brisa, se dissémina, et en place surgirent des petites buttes,

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 302.....	1070	hautes chacune de quelques dixaines de pieds, et d'une longueur pareille à celle qu'avait le bord de la montagne. Cet éboulement détruisit six villages. Des centaines de familles qui y demeuraient, des arbres et habitations, rien ne subsista. Suivant le récit uniforme des habitants de la montagne, depuis quelques années, au haut du pic on entendait constamment un bruit sourd. Au commencement de la nuit fatale, il y avait peu ou point de pluie et de vent. Tout à coup au haut de la montagne, il s'éleva une vapeur. On entendit un bruit souterrain. Immédiatement la terre trembla, et le sommet s'écroula en moins d'un instant.
W. 302.....	1085	Période *Yuen-fong*, 8e année, 2e lune, jour *Kia-su* (8 mars), dans le district de *Pin* (district de *Lieou-tcheou-fou*, *Kouang-sy*, par 23°20′), arrondissement de *Ling-fang-hien*, la terre s'effondra.
W. 301.....		Même année, 5e lune, tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	1086	Période *Yuan-yeou*, 1re année, 12e lune, dans le district de *Hoa-tcheou* (confluent de l'*Ouey* et du fleuve Jaune, *Chan-sy*), sur la limite de *Tching-hien*, le mont *Siao-fou* s'écroula, et cet événement causa de grands dommages.
W. 302.....	1087	2e année, 3e lune jour *Sin-hay* (9 avril), tremblement de terre à *Tay-tcheou* (*Chansy*, latitude 39°, longitude 109°20′). On entendit du bruit.
W. 301.....	1089	— 4e année, au printemps, dans le *Chen-sy* et le *Ho-pe*, il y eut des tremblements de terre.
W. 301.....	1092	— 7e année, 9e lune, jour *Ki-yeou* (7 novembre), dans le district de *Lan* (*Chensy*, latitude 36°, longitude 101°), aux cantonnements de *Tchin-su* et de *Yong-hing*, on dit que la terre avait tremblé. 10e lune, jour *Keng-su*, 1er jour de la lune (8 novembre), à *Houan-tcheou* (*Chensy*, latitude 37°), la terre trembla encore.
W. 301.....	1094	Période *Tchao-ching*, 1re année, 11e lune, jour *Ping-yn* (8 novembre), la terre trembla à *Thay-yuen-fou* (*Chansy*, latit. 38°).
W. 301.....	1095	— 2e année, 10e et 11e lune, la terre trembla à *Honan-fou* (*Honan*, latit. 34°40′). Cette année, dans le district de *Sou-tcheou* (*Kiang-nan*, latitude 31°20′, près de la mer) la terre trembla pendant l'été et l'automne.
W. 301.....	1096	— 3e année, 3e lune, jour *Wou-su* (3 avril), pendant la nuit, dans le *Kian-nan* (environs de *Tching-tou-fou*, *Sse-tchuen*, par 30°50′)

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	1096	dans le *Tong-tchuen*, partie orientale du *Sse-tchuen*, la terre trembla. A la 9e lune, jour *Ki-yeou* (11 octobre), dans les districts de *Y-tcheou* (*Chantong*, par 35°) et de *Tchu-tcheou* (*Kiang-nan*, par 32°10′), il y eut un tremblement de terre.
W. 301.....	1097	— 4e année, 6e lune, jour *Ki-yeou* (7 août), à *Thai-yuen-fou* (*Chansi*, latit. 38°), la terre trembla avec un grand bruit.
W. 301.....	1098	Période *Yuan-fou*, 1re année, 7e lune, jour *Gin-chin* (25 août), pendant la nuit, les nuages couvrirent le ciel; on sentit un tremblement de terre assez long.
W. 301.....	1099	— 2e année, 1re lune, jour *Gin-chin* (21 février), tremblement de terre à *Ngen-tcheou* (*Chan-tong*, latit. 37°)). 8e lune, jour *Kia-su* (22 août), tremblement de terre à *Thay-yuen* (*Chansy*, par 38°)
W. 301.....	1100	— 3e année, 5e lune, jour *Ki-sse* (12 juin), à *Thay-yuen-fou*, nouveau tremblement de terre.
W. 301.....	1101	Période *Khien-tchong-tsing-kouei*, 1re année, 12e lune, jour *Sin-hay* (15 janvier 1102), à *Thay-yuen-fou* (*Chansy*, par 38°) et dans les villes suivantes du *Chan-sy*, *Lou*, latit. 36°, *Tsin* (*Ping-yang-fou*, latit. 36°6′), *Si*, 36°40′, *Tai*, 39°, *Chi*, 37°30′, *Lan*, 38°30′, *Kho-lan*, latit. 38°55′ *Oei-ching*, latit. 36°, *Pao-hoa*, *Ning-hoa*, on éprouva un tremblement de terre qui continua pendant dix jours sans s'arrêter le jour ou la nuit. Beaucoup d'édifices furent détruits; beaucoup d'hommes et d'animaux furent tués.
W. 301.....	1122	Période *Suen-ho*, 4e année, tandis qu'on faisait la guerre dans les provinces du nord, à *Hiong-tcheou* (*Petchely*, par 39°), il y eut un grand tremblement de terre.
W. 301.....	1124	— 6e année, 1re lune, à la cour (*Khai-fong-fou*), pendant une suite de jours on sentit des secousses. Toutes les portes du palais furent ébranlées. On entendit du bruit.
W. 302.....	1125	— 7e année, 7e lune, au jour *Ki-hai* (30 août), dans les districts de *Hy* (*Ty-tao* du *Chensy*, par 35°30′) et de *Ho* (*Ho-tcheou* du *Chensy*, par 35°40′), la terre trembla. Il y eut des fissures de plusieurs centaines de pieds. Dans le pays de *Lan-tcheou* (*Chensy*, par 36°), les secousses furent très-fortes. Elles détruisirent des centaines de maisons.
W. 301.....	1128	Période *Khien-yen*, 2e année, 1re lune, jour *Wou-su* (15 février), à *Tchang-ngan* (*Chensi*, latitude 34°10′), il y eut un grand tremblement de terre.
W. 301.....	1133	Période *Tchao-tching*, 3e année, 8e lune, jour *Kia-tseu* (12 octobre), tremblement de terre. La secousse fut très-forte à *Ping-kiang-fou*

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 301.....	1133	(*Sou-tcheou* du *Kiang-nan*, par 31°10′), et à *Hou-tcheou* (*Tche-kiang*, par 31° de latitude.
W. 301.....	1136	— 6e année, 6e lune, jour *Y-sse* (9 juillet), pendant la nuit, il y eut un tremblement de terre. On entendit du côté du nord-ouest un bruit semblable à celui du tonnerre. La secousse fut très-forte à *Yu-hang-hien* (arrondissement de *Hang-tcheou-fou*, *Tche-kiang*, latit. 30°26′, longitude 117°30′, où le siége de l'empire était transféré).
W. 301.....	1154	— 24e année, 1re lune, jour *Wou-yn* (10 mars), tremblement de terre à la cour.
W. 301.....	1155	— 25e année 3e lune, jour *Gin-chin* (28 avril), nouveau tremblement de terre.
W. 301.....	1158	— 28e année, 8e lune, jour *Kia-yn* (21 septembre), tremblement de terre pendant la nuit.
Cont. de Ma-touan-lin, *Kiv.* 22.	1160	Royaume des *Kin*, période *Tching-loung*, 5e année, la terre trembla dans le *Chen-sy* et le *Ho-nan*.
W. 301.....	1161	Période *Tchao-tching*, 31e année, 3e lune, jour *Gin-tchin* (16 avril), autre tremblement de terre.
W. 301.....	1162	— 32e année, 7e lune, jour *Wou-chin* (25 août), autre tremblement de terre.
W. 301.....	1163	Période *Loung-hing*, 1re année, 2e lune, jour *Ting-tcheou* (17 novembre), 6e lune, jour *Kia-yn* (27 juin), tremblements de terre.
W. 301.....	1166	Période *Khien-tao*, 2e année, 9e lune, jour *Ping-ou* (2 octobre), on sentit un tremblement de terre; la commotion venait du nord-ouest.
W. 301.....	1168	— 4e année, 12e lune, jour *Gin-tseu* (24 janvier 1169), au canton de *Chi-tsuen* (*Chen-si*, latit. 32° 51′), la terre trembla pendant trois jours. On entendit un bruit semblable à celui du tonnerre. Toutes les tuiles des maisons tombèrent.
W. 301.....	1174	Période *Chun-hy*, 1re année, 12e lune, jour *Wou-tchin* (9 janvier 1175), la terre trembla. La commotion venait du nord-est.
W. 301.....	1182	— 9e année, 12e lune, jour *Gin-yn* (1er janvier 1183), la terre trembla pendant la nuit.
W. 301.....	1183	— 10e année, 12e lune, jour *Ping-yn* (20 janvier 1184), nouveau tremblement de terre.
W. 302.....	1193	Période *Tchao hy*, 4e année, pendant l'automne, au *Nan-yo*, (*Hou-kouang*, latitude 26° 30′), au pic *Tcho-yong*, une montagne s'écroula d'elle-même. A la forteresse dite *Kien-men-kouan*, une montagne s'écroula.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
W. 302.....	1194	— 5e année, 12e lune, près de *Lin-ngan-fou* (*Yun-nan*, par 24° de latitude, 101° de longitude), au pic élevé du midi, une montagne s'écroula d'elle-même.
W. 302.....	1196	Période *King-yuen*, 2e année, 6e lune, jour *Sin ouei* (20 juillet), dans le district de *Tay-tcheou* (*Tche-kiang*, par 29° de latitude, près de la mer), arrondissement de *Hoang-yen*, il y eut de grandes pluies. Une montagne se transporta d'elle-même à une distance de 50 *ly* (5 lieues). On entendit un bruit semblable à celui du tonnerre. Sur l'ancien emplacement il y eut des eaux profondes. A la même époque, dans l'arrondissement voisin de *Lin-hai*, la montagne *Tsing-tan* se déplaça aussi d'elle-même.
W. 301.....	1200	— 6e année, 11e lune, jour *Kia-tseu* (19 décembre), la terre trembla du côté du nord-est.
W. 302.....	1202	Période *Kia-hay*, 2e année, 7e lune, jour *Ting-ouei* (25 juillet), dans les arrondissements de *Kian-ngan*, pays de *Min* (département de *Kian-ning-fou* du *Fo-kien*, latitude 27°, longitude 115°), une montagne s'écroula. Plus de 60 maisons furent détruites.
W. 301 et 302	1213	Période *Kia-ting*, 6e année, 4e lune, à *Hing-tou*, la terre trembla. A la 6e lune, jour *Ping-tseu* (26 juin), dans le district d'*Yen-tcheou* (*Tche-kiang*, latitude 29° 40′, longitude 116°50′), arrondissement de *Chun-ngan-hien*, la terre trembla. La montagne du bourg *Tchang-lo* s'écroula. Il en jaillit de l'eau qui nuisit aux cultures.
W. 301.....	1217	— 10e année, 2e lune, jour *Keng-chin* (21 mars), tremblement de terre, venant du sud-est.
W. 301.....	1221	— 14e année, 1re lune, jour *Y-ouey* (3 février), pendant la nuit, il y eut un tremblement de terre, accompagné de grands coups de tonnerre. La compilation de *Ma-touan-lin* se termine à l'année 1224. Pour continuer le catalogue des tremblements de terre jusqu'au siècle actuel, j'ai consulté la suite de cette compilation, la collection d'annales dite *Thoung-kien-kang-mou*, et les extraits des divers ouvrages chinois, dont Mailla a composé les derniers volumes de son histoire de Chine. De l'an 1220 à l'an 1275, la Chine fut envahie par les Mongols, et pendant cette période de troubles et de guerres, il est à peine fait mention des tremblements de terre. On a remarqué une lacune semblable au xe siècle pendant la lutte des cinq dynasties postérieures.
Cont. de Matouan-lin, *Kiv.* 22.	1265	Sous *Tou-tsong*, l'un des derniers empereurs *Soung*, période *Khien-chun*, 1re année, le mont *Thien-mo* s'écoula.

Digitized by Google

Fig. 13.

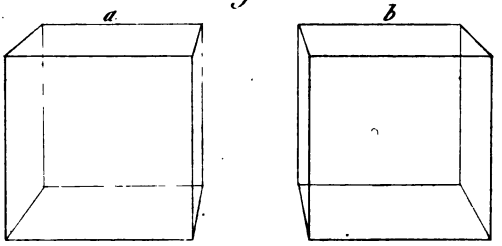


Fig. 15.

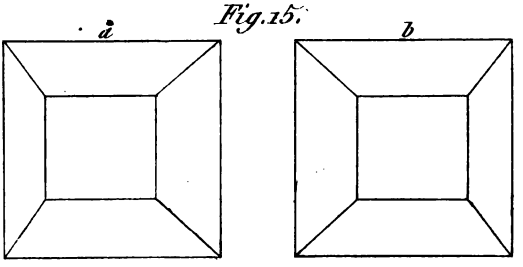


Fig. 18.

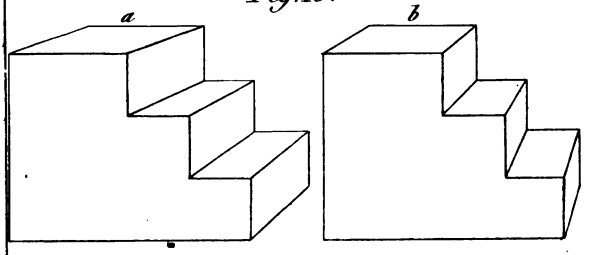
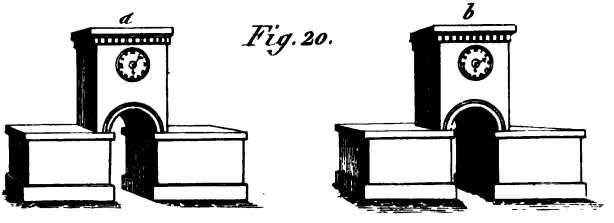


Fig. 20.



Gravé par Renou.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
T.....	1314	blement de terre dans le district de *Ta-ning-lou* (partie du *Leao-toung*, sous les *Yuen*, par 41° de latitude). Explosion accompagnée d'un bruit semblable à celui du tonnerre.
T.....		— 8e lune, jour *Ting-ouei* (5 octobre), tremblement de terre dans le *Ho-nan*, surtout dans les arrondissements de *Wou-ngan* et *Che-hien* (latitude 36° 5o' alignement des monts *Ta-hing*), et dans le district de *Tchang-te-fou* (latit. 36°). Quantité de personnes furent tuées.
Cont. de *Ma-touan-lin*. Même remarque dans le *Thoung-kien-kang - mou*, date de la 5e lune, jour *I-tcheou* (20 juin).	1315	Sous *Gin-tsong*, période *Yan-yeou*, 2e année, à la 4e lune, pendant l'été, à *Tching-ky-hien* (département de *Thsin-Tcheou*, *Chensi* latitude 34°), une montagne changea de place. Le soir, un vent furieux s'éleva, accompagné de grêle et d'éclairs. La montagne située au nord de la ville fut transportée au midi, vers la vallée du *Si-Ho*, et le lendemain elle changea encore de place. Le pays plat fut subitement couvert de beaucoup de petites buttes qui sortirent de terre, et qui étaient hautes de 20 à 30 pieds. Les maisons et les habitants furent anéantis.
Compilat. de Mailla, et *Thoung-kien-khang-mou*.	1316	— 9e lune, jour *Ki-ouei* (7 octobre), tremblement de terre à *Ki-ning*, et à *Pao-ning* (*Ssetchuen*, latitude 31° 40'). — 10e lune, jour *Jin-ou* (30 octobre), tremblement de terre dans le *Ho-nan*.
T.....	1317	— 9e lune, jour *Jin-tchin* (3 octobre), tremblement de terre au nord des monts *Ling*. Il dura trois jours.
T.....	1318	— 1re lune, jour *Kia-su* (13 février), tremblement de terre à *Y-tcheou*, *Leao-Toung*. — 2e lune, jour *Kouei-Sse* (4 mars), tremblement de terre dans le *Ho-ning-lou*. — Montagnes qui tombent dans le district de *Thsin*, à *Tseou-ngan-hien* (*Chensy*, par 34° de latit.).
T.....		— 5e lune, jour *Ki-mao* (18 juin), tremblement de terre dans le district de *Te-king* (*Yun-nan*, latit. 23°), dans le pays de *Long-sy* (*Chen-sy*, latit. 35°). Il y eut des éboulements aux monts *Nan-chan* (chaîne située à l'occident de la Chine).
T.....	1322	— 9e lune, jour *Kouei-hai* (8 novembre), tremblement de terre dans le département de la cour (*Pe-king*).
T.....	1324	— 4e lune, tempête et tremblement de terre à *Thsin-tcheou* (*Chen-si*, latit. 34°); pluies abondantes. — Une montagne près de *Tching-ky-hien* s'affaisse.
T.....	1327	Dans l'automne, tremblement de terre, le même jour, à *Fong-Tsiang*, (*Chensi*, latit. 34° 25'). — *Hing-yuen* (*Han-Tchong-fou*, *Chen-sy* 33°), *Tching-tou* (capitale du *Sse-tchuen*, par 30° de latitude), *Kia-tcheou*

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
T.....	1327	(*Kia-ting* du *Sse-tchuen*, par 29°), *Kiang-ling* (*King-tcheou* du *Hou-kouang*). — A la même époque (8e lune), inondation par le débordement des deux rivières *To* et *Hou* (*Sse-tchuen*); une montagne s'affaissa et disparut avec un bruit pareil à celui du tonnerre.—Dans le district de *Tsuen* (*Kouang-si*, latit. 25°40′), une montagne, s'écroulant avec fracas, lança des pierres qui tuèrent nombre d'hommes.
T.....	1328	— 7e lune, jour *Sin-yeon* (6 août), tremblement de terre dans le district de *Ning-hia*.
T.....	1330	Tremblement de terre, 9e lune, jour *Keng-tchin* (14 octobre), dans le pays de *Ta-ning* (*Leao-Toung*, latit. 41°).
T.....	1331	— 4e lune, jour *Keng-su* (12 mai), tremblement de terre, pendant quinze jours, même département, à *Tching-ting* (*Pe-tche-ly*, par 38°), à *Wou-tchy*, probablement pour *Wou-kiang*.
T.....	1332	— 4e lune, jour *Wou-chin* (4 mai), tremblement de terre dans le département de *Ta-ning* (partie du *Leao-Toung.*, latit. 41°).
T.....		— 5e lune, jour *Wou-yn* (4 juin), tremblement de terre à la cour *Pe-king*, avec un bruit singulier. — 8e lune, jour *Ki-yeou* (2 septembre), tremblement de terre dans le pays de *Long-sy* (*Chensy*, latit. 35°). — 9e lune, tremblement de terre.
T.....	1333	— 5e lune, tremblement de terre à la cour.
T.....	1334	— 8e lune, tremblement de terre à la cour (*Pe-king*). — La montagne *Ki-ming-chan* (au fort actuel de *Ki-ming*, près de *Suen-hoa*, latitude 40° 40′, longitude 112° 30′), s'affaisse et s'enfonce. A sa place on voit paraître un lac de 100 *li* de tour (environ 10 lieues). Beaucoup d'hommes furent tués.
T.....	1336	Période *Tchy-yuen*, 2e année, 1re lune, jour *Y-tcheou* (1er mars), tremblement de terre à *So-song-hien*, district de *Ngan-king-fou* (vallée du *Kiang*, par 31° 30′ de latitude; *Kiang-nan*). Une montagne s'entrouvrit.
T.....	1337	— 3e année, 8e lune, jour *Jin-ou* (9 septembre), tremblement de terre à la cour (*Pe-king*); débordement du *Yu-ho*. Un second tremblement de terre précédé de violents orages, renversa beaucoup de maisons.
T.....	1338	— 4e année, 8e lune, jour *Ping-tse* (29 août), à la cour, la terre trembla à plusieurs reprises jusqu'au 6 septembre.
T.....	1339	— 5e année, 7e lune, jour *Kia-chin* (1er septembre), dans le district de *Tchang* (*Kiang-nan*, latitude 32°), il sortit du mont *Y-Hing*, un torrent de 10 pieds de hauteur qui renversa des maisons.

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
T.....	1342	Période *Tchy-ting*, 2e année, 12e lune, jour *Ki-yeou* (10 janvier 1343), tremblement de terre à la cour.
T.....	1344	— 4e année, 7e lune, jour *Wou-tseu* (9 août), à *Wen-tcheou* (*Tche-kiang*, latitude 28°, port de mer), orage violent, tremblement de terre et haute marée simultanée.
T.....	1345	— 5e année, 1re lune, au printemps, tremblement de terre à *Ki-tcheou* du *Pe-tchely*, près du lac *Ta-lou* (latit. 37° 30′).
T.....	1346	— 6e année, 1re lune, tremblement de terre dans le *Chan-tong*.
T.....	1351	— 11e année, 4e lune, jour *Y-sse* (22 mai), on éprouva des secousses à *Ki-tcheou* (*Pet-che-li*, latit. 37° 30′), et à *Tsin-tcheou* (*Chan-sy*, latitude 36°). Elles durèrent pendant une demi-lune; on entendit un bruit semblable à celui du tonnerre.
T.....	1352	— 12e année, 1re lune, jour *Wou-chin* (20 mars), la terre s'enfonça à *Tsou-chan-hien*, à *King-men* (*Hou-kouang*, latit. 32° et 31°), et dans d'autres lieux voisins.
T.....		— 3e lune, tremblement de terre au pays de *Long-sy* (*Chen-sy*, latit. 35°), pendant plus de cent jours. Quantité de maisons furent renversées. Les secousses furent très-violentes à *Ting-sy* (*Ngan-ling*, latit. 35° 40′), à *Hoei-tcheou* (*Hoey-ning*, latit. 35° 50′), à *Tsing-ning* (longit. 103° 20′, latit. 35° 35′), à *Tchouang-lang* (longit. 103° 30′, latitude 35° 30′). A *Hoei-tcheou* il se fit de grands éboulements.
Thoung-kien-khang-mou et cont. de *Ma-touan-lin*, *Kiv.* 22.		— Même année, 10e lune. Dans le district de *Ho* (latitude 31° 50′; longitude 114°, *Kiang-nan*), le mont *Ho-chan* s'affaissa; une étendue de plusieurs *li* fut couverte de pierres. Trois jours auparavant on avait entendu dans la montagne un bruit sourd, semblable à celui du tonnerre. Les animaux effrayés s'enfuirent.
Compilat. de Mailla et *Thoung-kien-khang-mou*.	1356	— 16e année, 1re lune, tremblement de terre à *Ki-tcheou* du *Pe-tche-ly*, latit. 37° 30′).
Idem.....	1358	— 18e année, 5e lune, tremblement de terre dans le *Chan-tong*. — La terre s'entrouvrit et engloutit plusieurs personnes. Les historiens Chinois ont rappelé soigneusement tous les évènements surnaturels ou extraordinaires qui présageaient selon eux la chute de la dynastie mongole. Il est présumable qu'ils ont négligé de les mentionner aussi exactement à d'autres époques des dynasties précédentes, lorsque ces phénomènes ne concordaient pas avec quelque grand fait historique.
Cont. de *Ma-touan-lin*, 22	1372	Dynastie *Ming*. — Période *Hong-wou*, 5e année, en automne, 7e lune, 17e jour (à la fin d'août), tremblement de terre à *Khien-khang*

Digitized by Google

OUVRAGES ou se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
Cont. de *Ma-touan-lin*, 22	1372	(*Nan-king*). Il y eut de grands coups de tonnerre (au même moment); 16 personnes furent tuées.
Idem.....	1465	Période *Tching-hoa*, 1re année, 2e lune, tremblement de terre à *Siang-yang* (*Hou-kouang*, par 32° de latitude). On entendit un bruit semblable à celui de plusieurs chars qui roulent. A cette époque, il plut des grains noirs.
Idem.....	1480	— 16e année, 6e lune, à *Tchang-lo-hien* (*Fo-kien*, par 32°, sur le bord de la mer), au milieu d'une plaine, il s'éleva des petites collines. Les hommes et les bestiaux y montèrent; subitement elles s'enfoncèrent et disparurent.
Idem.....	1481	L'année suivante, tout-à-coup, à ce même endroit, surgit une haute montagne.
Id. et *Thoung-kien-khang-mou*.	1485	— 21e année, 3e lune, secousses fréquentes, du 16 mars au 1er avril. Au mont *Thai* du *Chantoung*, il y eut une petite secousse. Auparavant, en 1484, à la 2e lune, jour *Ting-sse* (19 février), tremblement de terre à *Pe-king* et à *Nan-king*.
Cent. de *Ma touan-lin*.	1495	Période *Chun-chy*, 8e année, 9e lune, tremblement de terre à *Nan-king*. Même année, pendant l'hiver, à la 11e lune, la terre trembla dans le *Chen-sy*, dans le *Kouey-tcheou* (province occidentale, par 30 à 32 degrés de latitude).
Th. k.....	1501	— 1re lune, à *Si-ngan-fou* (*Chen-sy*, latitude 34° 10′), à *King-yang* (*Chen-sy*, latitude 34° 30′), et à *Tong-riang* (*Sse-Tchuen*, latit. 31°), tremblement de terre continu depuis le 1er jour de la lune jusqu'au 15e (février).
Cont. de *Ma-touan-lin*, 22	1547	Période *Kia-tsing*, 26e année, 12e lune, 14e jour (janvier 1548). — Dans le *Chen-sy*, à *Tchin-tching-hien* (latit. 35°), sur la limite des monts *Ma-po*, se trouve un pic isolé. Au 14e jour de la lune, on y entendit un grand bruit semblable à celui du tonnerre, qui dura le jour et la nuit, jusqu'au 27e jour. Alors, pendant la nuit, la montagne subitement se coupa par le milieu sur une longueur de 1000 pieds, et se déplaça de 3 *li* ($\frac{1}{3}$ de lieue) de l'est à l'ouest, de 5 *li* ($\frac{1}{5}$ lieue) du nord au sud.
Cont. de *Ma-touan-lin*, 22 et Mailla, en 1555, 2e lun.	1555	— 34e année, 12e lune (janvier 1556), dans le *Chan-sy*, le *Chen-sy*, le *Honan*, à la même époque, on ressentit des tremblements de terre. Les secousses furent violentes, surtout à *Pou-tcheou* (*Chan-sy* par 34°, au confluent de l'*Oey* et du fleuve Jaune). En divers lieux la terre se fendit et des sources jaillirent; des constructions s'enfoncèrent dans le sol; des petites collines s'élevèrent au milieu des

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
Cont. de *Ma-touan-lin*, 22 et Mailla, en 1555, 2e lun.	1555	plaines. Tantôt la commotion se fit sentir le même jour sur divers points; tantôt elle dura plusieurs jours. Le *Hoang-ho* et la rivière *Oey* débordèrent; on entendit un bruit sourd. — Du mont *Hoa*, situé au confluent de ces rivières, jusqu'aux monts *Nan-chan* (*Chen-sy* occidental), plusieurs montagnes se déplacèrent de quelques *li*.
Idem.....	1560	— 39e année, tremblement de terre à *Tchou-ky-hien* (*Hou-kouang*, latit. 32°).
Idem.....	1563	— 42e année, auprès de *Pe-king*, la tour *Kien-siang* s'abîma.
Idem.....	1568	Période *Loung-khing*, 2e année, à *Lo-ting-hien*, la terre s'entrouvrit. En une place, la fente était large d'un pied et longue de 30 pieds. En un autre endroit, vers l'est, la terre se fendit également sur un pied de large, et 10 pieds de long. En un troisième endroit une fissure se manifesta sur un pied de large, et 30 pieds de long. De toutes ces fissures il sortit un torrent d'eau et de sable noir.
Idem.....	1570	— 4e année, 8e lune, dans le *Tche-kiang* à *Hou-tcheou-fou* (latitude 31°), une montagne s'affaissa et se convertit en lac.
Idem.....	1599	Période *Wang-ly*, 27e année, 9e lune, dans le district de *Ty-tao* (*Chen-sy*, latitude 35° 30′), une montagne s'affaissa. — Un lac se forma à sa place, et du milieu du plat pays s'élevèrent cinq hauteurs, grandes et petites.
Compilat. de Mailla.	1616	— 5e lune, à *Tsing-fong*, tremblement de terre, pendant 28 jours. Inondation du fleuve Jaune, dans le *Kiang-nan*. La continuation de *Ma-touan-lin* se termine avec la dynastie *Ming*, en 1644. — Les annales chinoises font à peine mention des tremblements de terre pendant la première moitié du XVIIe siècle. La Chine était alors troublée par des désordres intérieurs, qui ne finirent qu'après la conquête des Mantchoux. Sous la dynastie actuelle des Mantchoux, je citerai trois grands tremblements de terre que rapportent les missionnaires. — Les annales de cette dynastie ne sont pas encore publiées en Chine.
Idem.....	1676	— 7e lune, grand tremblement de terre à *Pe-king*, et à *Tong-tcheou* (ville près de *Pe-king*). Trois à quatre mille personnes furent tuées. — Les secousses durèrent trois mois. — On campa dans la campagne.
Idem.....	1720	— 11 juin, à 9h ½ du matin, secousses continuelles; 1000 personnes tuées. Les secousses se renouvellent pendant 20 jours. — A 10 lieues à l'ouest de *Pe-king*, *Cha-tching* est renversé.
Idem.....	1730	— 30 septembre, à *Pe-king* et dans les environs, 100000 personnes

Digitized by Google

OUVRAGES où se trouve la citation.	ANNÉES de J.-C.	TEXTES TRADUITS ET OBSERVATIONS.
Compilat. de Mailla.	1730	tuées. Les secousses durèrent du 1er au 8 octobre. La direction du mouvement était du sud-est au nord-ouest. — A 4 lieues de *Pé-king*, au nord et à l'ouest, la terre s'entrouvrit.
Mémoire des Missionnaires, tom. IV, p. 350.		D'après les observations de l'empereur *Khang-hy*, insérées dans les Mémoires des missionnaires, la terre tremble tous les mois sur la côte du *Fo-kien*, opposée à l'île de *Formose* où existent de grands volcans, encore en activité. (*Voyez*, sur cette île, le Mémoire de M. Klaproth, joint aux fragments asiatiques de M. de Humboldt, et la Note insérée par M. Stanislas Julien dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, n° 21, tome X.)
		Depuis l'expulsion des missionnaires, on trouve dans l'*Asiatic journal*, plusieurs mentions de tremblements de terre à *Macao* et à *Canton*, les deux seules villes où les Européens puissent avoir un établissement.
Asiatic Journal.	1817	— 28 janvier, à 3h du matin, à *Macao*, on ressentit deux secousses. La commotion fut beaucoup plus forte dans l'intérieur des terres; à 15 lieues de *Macao*, elle fit ouvrir les portes des maisons.
		— 5 février, on éprouva à *Macao* de nouvelles secousses, moins fortes que celles de janvier.
Asiatic Journal.	1824	— 2 janvier, à midi 12 minutes, petite secousse à *Macao*.
		— 14 août, légère secousse à *Canton*.
Idem.....	1827	— A la 2e lune de cette année (mars), la *Gazette impériale* de *Pe-king* mentionne de grands tremblements de terre dans le *Chan-si*. — Des centaines de maisons ont été renversées, et des milliers d'individus ensevelis sous leurs ruines.
Annales de la propagation de la foi.	1834	M. Voisin, missionnaire du *Sse-tchuen*, rapporte dans les *Annales de la propagation de la Foi*, tome IX, qu'en 1834, un grand tremblement de terre a détruit la capitale du *Yun-nan*, *Yun-nan-fou* (latit. 25° 15′).
		La même année, d'après une lettre adressée à M. Stan. Julien, et insérée par lui dans les feuilles publiques (juin 1835), un tremblement de terre violent s'est fait sentir, depuis le 28 juin jusqu'au 19 juillet, à *Tchang-te-fou* (*Honan*, latit. 36°), sur la limite des trois provinces de *Pe-tche-ly*, *Chan-sy*, *Chan-tong*, près de l'ancien lit du fleuve Jaune. On compte 4000 personnes écrasées, et 100000 maisons détruites. La lettre rapporte ce fait, d'après la *Gazette officielle de Pe-king*; elle cite de grandes fissures, qui ont englouti 4000 personnes à *Tse-tcheou*, et la sortie subite d'un fleuve d'eau noirâtre dans le pays de *Pong-tchin*.

Digitized by Google

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1841.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈT.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	762,63	+16,2		762,47	+17,0		762,05	+19,0		762,34	+15,5		+19,1	+ 9,9	Couvert	O. S. O.
2	761,73	+16,5		761,49	+18,2		761,03	+19,9		761,38	+17,3		+20,0	+14,3	Couvert	O. S. O.
3	760,82	+17,2		760,62	+19,0		759,62	+22,5		758,65	+17,8		+24,1	+16,0	Couvert	N. O.
4	757,30	+23,8		756,47	+24,9		755,96	+26,3		756,85	+16,6		+28,0	+14,0	Nuageux	O. S. O.
5	757,27	+19,0		757,32	+22,3		757,04	+23,2		757,02	+19,8		+24,7	+15,0	Nuageux	O. N. O.
6	753,35	+21,9		752,46	+20,4		752,66	+17,4		753,15	+16,2		+23,6	+14,7	Pluie abondante	O. S. O.
7	756,86	+17,0		756,37	+20,3		755,46	+21,2		753,82	+17,4		+21,9	+13,3	Très-nuageux	N. O.
8	752,33	+17,1		752,89	+18,8		754,55	+18,9		756,95	+14,9		+20,6	+14,0	Couvert	O.
9	757,50	+17,0		757,00	+18,5		756,46	+20,2		756,51	+15,9		+22,0	+11,2	Très-nuageux	O. S. O.
10	755,31	+16,8		753,78	+19,0		753,04	+20,0		751,05	+15,0		+22,2	+12,5	Très-nuageux	O. S. O.
11	741,08	+12,6		742,70	+11,6		742,59	+15,3		746,12	+13,5		+16,8	+10,9	Très-nuageux	O. fort.
12	749,85	+16,1		750,06	+17,6		749,59	+18,5		747,72	+15,6		+19,9	+11,8	Couvert	O. N. O.
13	751,18	+16,2		751,54	+17,4		751,83	+18,1		753,41	+12,3		+19,6	+11,1	Couvert	O. N. O.
14	751,26	+16,4		749,95	+17,4		748,85	+14,2		749,83	+11,0		+19,2	+11,1	Couvert	S. S. O.
15	751,26	+14,5		751,63	+17,7		751,54	+18,8		752,77	+13,2		+19,7	+10,0	Nuageux	S. S. O.
16	754,40	+17,6		754,46	+19,2		754,14	+20,3		755,16	+15,5		+21,6	+ 9,2	Couvert	S.
17	755,90	+19,2		755,39	+22,0		754,49	+22,8		752,44	+18,8		+24,2	+12,5	Quelques éclaircies	S. E.
18	740,97	+16,0		742,14	+14,2		751,54	+14,0		755,02	+16,2		+19,5	+13,9	Pluie	O.
19	755,22	+17,0		755,60	+18,7		756,00	+20,6		756,80	+16,2		+21,6	+12,3	Quelques éclaircies	O. S. O.
20	754,97	+17,8		753,94	+19,0		753,38	+16,4		751,40	+15,4		+19,9	+12,9	Couvert	S.
21	750,05	+18,0		749,88	+18,7		750,00	+19,7		752,65	+14,8		+20,3	+14,4	Couvert	S. O
22	754,51	+16,5		754,05	+18,5		753,32	+19,4		755,66	+12,0		+20,5	+11,7	Couvert	O. S. O.
23	757,21	+15,2		757,58	+15,8		757,84	+15,7		758,55	+13,3		+17,4	+10,9	Couvert	O. N. O.
24	757,72	+15,4		758,27	+17,8		758,44	+17,7		759,27	+14,1		+20,0	+11,8	Couvert	N. N. O.
25	759,09	+13,8		758,80	+15,0		758,28	+15,5		758,24	+14,2		+16,0	+11,9	Couvert	N.
26	758,26	+15,6		758,10	+18,8		757,72	+19,0		758,38	+16,1		+19,9	+12,1	Quelques éclaircies	N.
27	759,28	+18,6		758,53	+22,4		758,29	+20,5		758,16	+17,2		+23,6	+11,0	Couvert	O.
28	758,19	+16,9		757,08	+21,3		756,29	+21,0		755,27	+17,4		+22,0	+12,3	Couvert	O. S. O.
29	754,74	+17,7		754,00	+17,8		752,97	+18,6		752,40	+14,6		+19,9	+13,5	Très-nuageux	O.
30	752,49	+14,6		752,40	+16,2		751,98	+17,2		750,79	+13,6		+19,0	+11,1	Quelques éclaircies	O. N. O.
31	749,29	+15,2		749,28	+16,4		749,71	+18,1		749,49	+12,2		+18,6	+11,3	Couvert	S. S. O.
1	757,51	+18,2		757,09	+19,8		756,79	+20,9		756,77	+16,6		+22,6	+13,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	750,61	+16,4		750,74	+17,5		751,40	+17,9		752,07	+14,8		+20,2	+11,6	... Moy. du 11 au 20	Cour. 9,850
3	755,62	+16,1		755,27	+18,1		754,99	+18,4		754,35	+14,5		+19,8	+12,0	... Moy. du 21 au 31	Terr. 8,814
	754,58	+16,9		754,37	+18,5		754,39	+19,1		754,78	+15,3		+20,9	+12,4	... Moyennes du mois....	+ 16,6

Digitized by Google

Fig. 8.

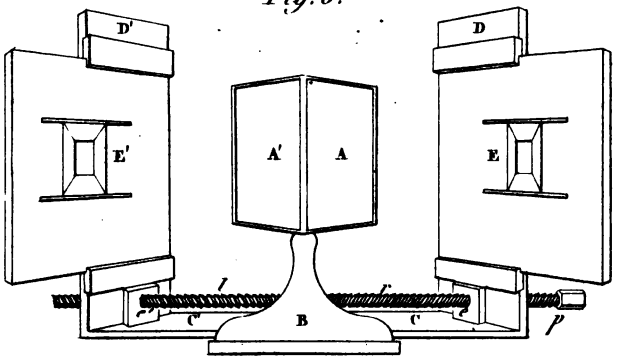
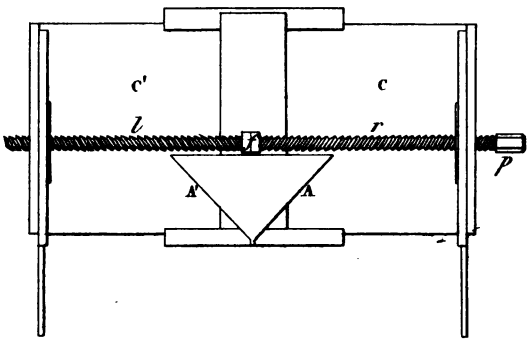


Fig. 9.



Z.

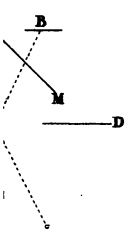
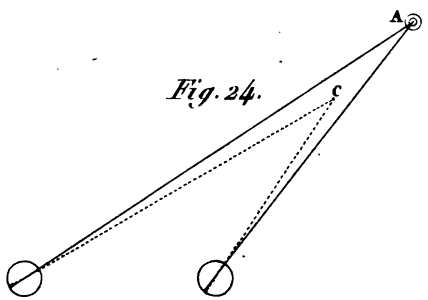


Fig. 24.



Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 13.

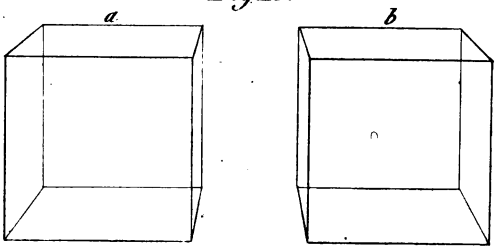


Fig. 15.

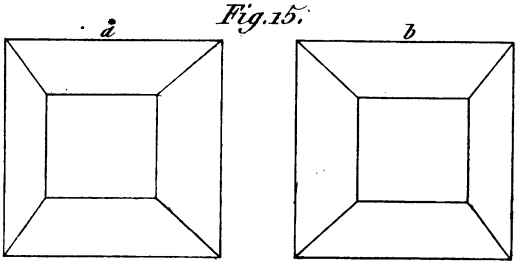


Fig. 18.

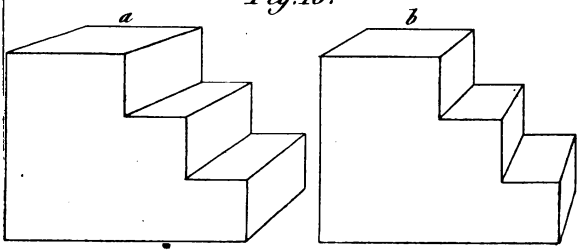
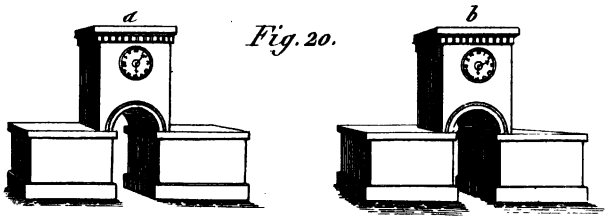


Fig. 20.



Gravé par Renou.

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRE

Sur l'existence du bromure d'argent natif au Mexique, et au Huelgoeth, en France;

PAR M. P. BERTHIER.

Minerai du Plateros. — Le district de Plateros, qui est situé à 17 lieues de Zacatecas et à 1 $\frac{1}{2}$ lieue au nord de Fresnillo, se distingue des autres districts de mines par la nature du minerai qu'il renferme. L'argent qui existe dans ce minerai s'y trouve à deux états différents, premièrement natif et disséminé en fort petites parties dans une masse grise compacte très-plombeuse; les Mexicains le désignent alors sous le nom de *plata azul* (argent bleu); secondement et principalement à l'état d'une combinaison qui se présente en petits cristaux vert-olive et jaunâtres désignés sous le nom de *plata verde* (argent vert), que l'on croyait être du chlorure d'argent, et que j'ai reconnu être du bromure parfaitement pur.

Le district de Plateros forme un plateau qui est entouré de grandes plaines, mais qui n'est pas très-élevé au-dessus de celles-ci. Il est occupé tout entier par une roche calcaire à travers laquelle s'élèvent çà et là de petites buttes de schiste argileux veiné de quartz. Ces veines sont regardées par les mineurs comme des indices de l'existence des filons. L'exploitation de ce district est peu importante, parce que l'abondance des eaux s'oppose à ce que l'on porte les travaux à une grande profondeur. Jusqu'ici il n'a été possible nulle part de percer des puits qui atteignissent 100 mètres. Dans ce moment il n'y a qu'une seule exploitation en activité dans la région du Plateros; c'est celle de

Digitized by Google

San Onofe: elle produit chaque semaine 120 à 150 marcs d'argent. On y traite le minerai par la méthode du Cazo, c'est-à-dire en l'amalgamant immédiatement à chaud dans des chaudières à fond de cuivre, avec addition de sel marin et de mercure.

L'échantillon que j'ai examiné a été pris à San Onofe sur un tas de minerai préparé pour être broyé par M. Duport, qui a eu la complaisance de me le remettre. Il était compacte, d'un gris un peu rougeâtre, à cassure inégale, luisante; pénétré de petites cavités, dont les unes sont en partie remplies d'une matière mate d'un jaune pâle, que les mineurs appellent oxyde de plomb, et dont les autres contiennent des cristaux très-petits, mal formés, mais brillants, d'un vert-olive pâle, qui ont tout à fait l'aspect du chlorure d'argent. Cet échantillon était fort riche, car il a donné à l'essai 0,0688 d'argent. Il contenait 0,45 de carbonate de plomb, qui, uni intimement avec du quartz et un peu d'oxyde de fer, en formait la masse principale. En le fondant avec deux parties de flux noir, il donne 0,43 de plomb argentifère; mais à la coupellation le culot ne laisse que 0,0650 d'argent : pour éviter les pertes, il faut nécessairement ajouter dans l'essai du plomb ou de la litharge qui appauvrisse l'œuvre à un point convenable.

Bien que le morceau analysé ne renfermât pas d'argent métallique, puisque l'acide nitrique pur n'en dissolvait pas la moindre trace, en le faisant digérer à diverses reprises dans de l'ammoniaque employée en excès et à chaud, il est resté encore près des cinq sixièmes du métal fin dans le résidu, et l'on distinguait aisément dans celui-ci le mélange de la poudre verdâtre qui n'avait été qu'incomplétement attaquée. C'est cette circonstance qui a appelé mon attention sur le minerai de Plateros, et qui m'a conduit à reconnaître que la matière que l'on prenait pour du chlorure d'argent est du bromure pur, sans mélange de chlorure ni d'iodure, substance qui ne s'était pas encore rencontrée

Digitized by Google

dans le règne minéral, et qui constitue par conséquent une espèce nouvelle.

En traitant le minerai, réduit en poudre, successivement par de l'acide acétique et de l'acide oxalique bouillants, on en sépare le carbonate de plomb et l'oxyde de fer, et il ne reste que du quartz un peu argileux, au milieu duquel on distingue les petits grains de bromure. On peut extraire de ce résidu le bromure presqu'à l'état de pureté au moyen d'un lavage à l'augette fait avec soin.

L'extraction de ce bromure peut se faire encore plus promptement en traitant le minerai d'abord avec de l'acide nitrique, étendant d'eau, décantant, puis faisant chauffer le résidu avec de l'acide muriatique et lavant à grande eau; mais en opérant ainsi, il est essentiel de ne pas employer une trop forte proportion d'acide muriatique, parce que cet acide dissout une quantité notable de bromure.

Le schlich de bromure est une poudre de couleur vert-olive peu foncé. Lorsqu'on le porphyrise, sa couleur s'éclaircit de plus en plus et passe au vert-réséda : dans cet état la lumière l'impressionne rapidement, fonce sa couleur, et finit par le faire devenir gris; mais cette altération est tout à fait superficielle.

A l'état de gros sable le bromure ne se dissout que très-difficilement dans l'ammoniaque. Le bromure porphyrisé s'y dissout plus facilement; mais néanmoins il exige une très-grande quantité d'alcali, surtout si l'on opère à froid. Lorsqu'on maintient un excès de bromure dans de l'ammoniaque concentrée et bouillante, la liqueur s'en sature, et quand ensuite on la laisse refroidir, elle abandonne, sous forme d'une poudre d'un jaune très-pâle, une partie du bromure dissous. Si on l'étend d'eau froide, elle se trouble également; mais le bromure qui se dépose, après être resté longtemps en suspension, est presque aussi blanc que le chlorure.

Digitized by Google

On a fait l'analyse du bromure de Plateros lavé en procédant de deux manières différentes.

1°. On a pris 1 gramme de schlich que l'on a fait digérer dans de l'ammoniaque bouillante, et l'on a décanté et renouvelé l'ammoniaque à diverses reprises, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Il y a eu un résidu composé de quartz mêlé d'une petite quantité d'oxyde de fer, et dont le poids a été trouvé de $0^{gr},14$; la liqueur ammoniacale renfermait donc $0^{gr},86$ de bromure.

On a versé de l'hydrosulfate d'ammoniaque dans cette liqueur, on a bien lavé par décantation le sulfure d'argent qui s'est précipité, on l'a redissous dans de l'acide nitrique pur, et l'on a ensuite précipité la dissolution par de l'acide muriatique. Le chlorure recueilli a pesé $0^{gr},66$, ce qui équivaut à $0^{gr},495$ d'argent pour $0^{gr},86$ de bromure, ou à 575 pour 1000 : or la proportion rigoureuse serait de 580.

Quant à la liqueur ammoniacale, on l'a rapprochée beaucoup pour en chasser l'excès d'alcali et détruire l'hydrosulfate qu'elle contenait, puis on y a ajouté de la baryte caustique, évaporé à sec et repris par l'eau à diverses reprises, afin de carbonater l'excès de baryte; et enfin on a traité le résidu desséché par de l'alcool concentré employé à petites doses successives et de manière à laisser une petite quantité de sel non dissoute. La liqueur alcoolique évaporée lentement n'a pas cristallisé, et s'est comportée en tout comme du bromure de barium. Quant au résidu, on l'a dissous dans l'eau, et l'on a fait dans la dissolution deux précipités successifs par le nitrate d'argent. Ces précipités, qui étaient fort peu considérables, ayant été étendus sur des filtres et exposés humides à l'action de la lumière, sont devenus l'un et l'autre d'un gris pur sans trace de violet, ce qui démontre l'absence du chlore.

En effet, ayant fait un mélange d'acide hydrobromique et d'acide hydrochlorique, et ayant produit avec le nitrate

Digitized by Google

d'argent plusieurs précipités successifs dans la liqueur, on a reconnu que, par leur exposition à la lumière, ils étaient devenus tous gris, à l'exception du dernier, qui avait pris la teinte violet très-vif, caractéristique du chlorure. Il paraît que si le chlorure pur devient violet, c'est la couleur grise qu'il prend quand il est mélangé de bromure. Cette expérience montre en même temps que le brome est précipité avant le chlore par les sels d'argent, ce qui donne le moyen de purifier un chlorure qui contiendrait une petite quantité de bromure;

2°. On a mélangé intimement 1 gramme de schlich de bromure porphyrisé avec 3 grammes de flux noir; on a mis le mélange dans une petite capsule de porcelaine, que l'on a placée dans un têt, et le tout a été chauffé graduellement jusqu'à commencement de ramollissement; alors on a mis une feuille mince de plomb sur le mélange, et l'on a continué à chauffer jusqu'au rouge naissant, sans mettre les matières en pleine fusion, de peur d'éprouver des pertes par volatilisation. Le tout étant refroidi, on a délayé dans l'eau et l'on a lavé le résidu, qui était un mélange de grenailles de plomb, de charbon et de silice. On a chauffé le résidu à l'air dans la capsule même qui avait servi à faire l'essai, et quand la plus grande partie du charbon a été brûlée, on y a ajouté 15 grammes de litharge, et l'on a chauffé jusqu'à fusion. On a obtenu ainsi un culot de plomb qui devait contenir tout l'argent; effectivement, par la coupellation, il en a laissé $0^{gr},50$, ce qui correspond à un peu plus de $0^{gr},86$ de bromure. Cette expérience concorde donc avec la précédente, et montre que le minéral analysé est du bromure d'argent pur sans chlorure.

D'un autre côté, les liqueurs alcalines provenant de l'essai ont été saturées d'acide acétique, et précipitées ensuite par le nitrate d'argent. Le précipité avait une teinte jaune-serin très-prononcée, tout comme celui que l'on obtient avec de l'acide hydrobromique pur. Ce précipité ayant été

Digitized by Google

bien lavé, on l'a délayé dans une petite quantité d'eau, et l'on a fait passer un courant de chlore à travers la liqueur : le bromure, tenu en suspension, a été immédiatement décomposé, il est devenu parfaitement blanc, et la liqueur, au contraire, a pris une couleur jaune assez intense. En mêlant cette liqueur avec de l'éther, elle s'est décolorée, et l'éther qui, par le repos, est venu nager à la surface, était jaune et renfermait beaucoup de brome. Le résidu de chlorure d'argent provenant de la décomposition du bromure, ayant été étendu sur un filtre, est devenu violet par son exposition à la lumière, ce qui prouve qu'il était pur.

Ainsi, le bromure d'argent séparé d'une dissolution ammoniacale, ou obtenu par précipitation, est facilement et complétement décomposé par le chlore en dissolution. De là, un moyen simple d'analyser les minerais qui renferment à la fois du bromure et du chlorure d'argent; ce moyen consiste à traiter à chaud le minerai bien porphyrisé par un grand excès d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien; à filtrer, à chasser l'ammoniaque par l'évaporation ou à la saturer avec un acide; à recueillir et peser exactement la matière argentifère qui se dépose, à la délayer dans l'eau et à la décomposer par le chlore. D'une part, on détermine la quantité d'argent par le poids du chlorure, et par suite on calcule la proportion relative de brome et de chlore; et, d'un autre côté, pour vérification, on peut obtenir le brome, devenu libre, en dissolution dans l'éther, et le doser par la méthode de Sérullas. L'essai par voie sèche avec du flux noir est aussi un très-bon moyen.

Le bromure d'argent artificiel humide a une teinte jaune-serin très-prononcée, à moins qu'il ne soit excessivement divisé. Chauffé graduellement dans un tube de verre, il se fond en un liquide rouge, et après qu'il a été refroidi, il a l'aspect corné, tout comme le chlorure; il est translucide, et sa couleur est celle de l'huile passant au vert-olive, semblable à celle du bromure natif.

Digitized by Google

D'après ce que rapporte M. Duport, le bromure d'argent n'est pas rare au Mexique, et on le rencontre souvent en beaux cristaux cubiques et octaédriques.

Minerai du Huelgoeth (département du Finistère). — On sait que les minerais du Huelgoeth contiennent principalement du chlorure d'argent. Comme on a indiqué quelquefois dans ces minerais l'existence de petits grains cristallins verdâtres, j'ai voulu voir s'ils ne renfermaient pas aussi du bromure. A cet effet, je me suis procuré deux échantillons très-riches et desquels je pusse extraire la matière argentifère.

Le premier consistait en une masse poreuse ou scoriforme, dans laquelle on distinguait du quartz blanc empâté dans de l'hydrate de fer en feuillets. Sur les arêtes de ces feuillets on voyait, même à l'œil nu, des petits grains cubiques d'un blanc perlé, qui avaient tous les caractères du chlorure d'argent. A l'essai, cet échantillon n'a donné que 0,0188 d'argent. Je ne l'ai pas jugé assez riche pour mériter un examen ultérieur.

Le second échantillon avait l'aspect d'un oxyde de fer compacte, contenant çà et là du quartz blanc laiteux; il était imprégné dans toute sa masse de chlorure d'argent, qui se montrait même çà et là sous forme de très-petits cristaux éclatants. A l'essai, ce minerai a donné 0,1545 d'argent. On en a traité 10 grammes d'abord par l'ammoniaque à chaud pour dissoudre le chlorure d'argent, et ensuite par l'acide muriatique bouillant, pour dissoudre l'oxyde de fer : cet acide a pris, en même temps, une certaine quantité de plomb, qui se trouvait probablement à l'état de phosphate. Le résidu quartzeux pesait $3^{gr},26$, et contenait $0^{gr},17$ d'argent, qui devait y être à l'état métallique. La liqueur ammoniacale ayant été mise en ébullition et saturée d'acide, a donné un dépôt blanc qui a pesé $1^{gr},84$. En supposant que ce dépôt soit du chlorure pur, il contiendrait $1^{gr},40$ d'argent qui, ajouté à $0^{gr},17$ resté dans la gangue,

Digitized by Google

donne un total de $1^{gr},57$, peu différent du produit de l'essai direct. Ce résultat indiquait déjà l'absence du bromure ; mais, pour plus de certitude, on a soumis le précipité à diverses épreuves : 1° on en a traité $0^{gr},5$ par le chlore et l'éther : la liqueur éthérée est restée tout à fait incolore ; 2° on en a fondu $0^{gr},9$ avec 20 grammes de litharge et 2^{gr} de flux noir, et l'on a eu la précaution de refondre la scorie avec une nouvelle dose de litharge et de charbon pour recueillir jusqu'aux plus petites traces de l'argent. Le culot de plomb coupellé en a laissé $0^{gr},675$. Or $0^{gr},9$ de chlorure pur en contiennent $0^{gr},6779$: la différence est tout à fait insignifiante ; l'échantillon ne contenait donc pas de bromure.

Plus tard on m'a remis un troisième échantillon de minerai du Huelgoeth, très-petit, mais aussi riche que le précédent, et dans lequel on distinguait, outre des petits grains cubiques blanc perlé de chlorure d'argent, d'autres grains d'un vert-olive qui avaient absolument le même aspect que le bromure de Plateros. Je l'ai soumis aux expériences suivantes, qui ont effectivement démontré la présence du bromure.

5 grammes de minerai pulvérisé ont été mis en ébullition avec de l'acide oxalique, jusqu'à dissolution complète de l'oxyde de fer ; le résidu pesait environ 1 gramme, et l'on y distinguait un mélange de grains de couleur jaune-serin et de grains blancs. On l'a fait digérer avec l'ammoniaque à chaud jusqu'à ce que toute la poudre jaune ait disparu ; il a fallu une très-grande quantité d'alcali, ce qui n'aurait pas été nécessaire pour dissoudre du chlorure pur. On a saturé peu à peu la liqueur avec de l'acide nitrique, et l'on a remarqué que les dépôts successifs qui se sont formés avaient une teinte jaune évidente, mais de moins en moins prononcée, excepté le dernier qui était blanc. Les dépôts jaunes ont été recueillis et essayés comme il suit :

On en a traité une portion par le chlore et l'éther : l'éther s'est coloré en jaune. On en a dissous une autre portion dans

Digitized by Google

l'ammoiaque ; on a ajouté de l'hydrosulfate d'ammoniaque à la liqueur, et l'on a recueilli le dépôt noir qui s'est formé : on a reconnu que c'était du sulfure d'argent pur. On a rapproché la liqueur à l'air, on l'a filtrée pour séparer le soufre qui s'est déposé, on y a ajouté un peu de potasse à l'alcool, évaporé à sec, versé sur le résidu un peu d'acide acétique pour saturer l'excès d'alcali, et desséché de nouveau. Pour savoir si le dépôt salin contenait du bromure, on en a traité une petite partie dans un tube avec de l'acide nitrique pur, et l'on a immédiatement obtenu une liqueur jaune ; 2° on en a mélangé une autre portion avec du peroxyde de manganèse, on a placé ce mélange dans un tube de verre, on a versé dessus quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et l'on a chauffé légèrement : il s'est dégagé immédiatement des vapeurs rouges, et au bout d'un certain temps il s'est déposé sur les bords du tube des gouttelettes d'un liquide rouge. L'existence du brome est donc évidente. L'expérience a montré en même temps que le bromure n'était pas mélangé d'iodure.

Le bromure d'argent paraît être rare au Huelgoeth ; mais on le distinguera aisément du chlorure par sa couleur verdâtre ou jaune-serin, qui est caractéristique. Il est remarquable qu'il se rencontre avec le chlorure dans les mêmes minerais, mais sans qu'il y ait entre les deux substances de mélange intime.

Digitized by Google

RECHERCHES

Sur les propriétés diverses que peuvent acquérir les pierres à ciments et à chaux hydrauliques par l'effet d'une incomplète cuisson; précédées d'observations sur les chaux anomales qui forment le passage des chaux éminemment hydrauliques aux ciments;

PAR M. L.-J. VICAT,

Ingénieur en chef directeur au corps royal des Ponts et Chaussées.

—

Classification des chaux hydrauliques et des ciments; chaux et ciments-limites.

Nous ne pouvons guère aborder les difficultés qui sont l'objet de ces recherches, sans examiner quelques points de la chaîne qui lie les chaux hydrauliques aux ciments, et ceux-ci aux pouzzolanes. Le tableau ci-après résume l'étude nouvelle que nous avons été obligé de faire, pour parvenir à fixer très-approximativement ces points de passage importants à connaître.

Digitized by Google

TABLEAU N° I (*).

DÉSIGNATION des principes constituants.	TYPE des chaux moyennement hydrauliques.	TYPE des chaux hydrauliques ordinaires.	TYPE des chaux éminemment hydrauliques.	TYPE des chaux-limites.	TYPE des ciments-limites inférieurs.	TYPE des ciments ordinaires.	TYPE des ciments-limites supérieurs.	TYPE du commencement des pouzzolanes.
A l'état naturel.								
Carbonate de chaux.....	89,00	83,00	80,00	77	73	64	39	16,40
Argile.....	11,00 } 100	17,00 } 100	20,00 } 100	23 } 100	27 } 100	36 } 100	61 } 100	83,60 } 100
Après cuisson.								
Chaux caustique.....	100	100	100	100	100	100	100	100
Argile combinée.....	22	36	44	53	65	100	273	900 non combinée.

(*) M. Pétot, dans ses intéressantes Recherches sur la chaufournerie, a donné, page 136, un tableau analogue; mais les chaux-limites n'y sont point mentionnées, et les pouzzolanes commencent au terme de 100 de chaux pour 233 d'argile, ce qui n'est pas exact.

Digitized by Google

Les proportions qui constituent ces types sont des moyennes autour desquelles se groupent, dans les limites d'un cadre assez étroit, tous les composés de la même classe; cette division ne conviendrait probablement point aux calcaires argilo-magnésiens ou à ceux dont l'argile, soit par la présence d'une trop grande quantité de fer, soit par toute autre cause, s'écarterait trop du cas des argiles ordinaires.

Voici au surplus les analyses des types-limites qui ont servi aux expériences; elles donneront une idée suffisante de la nature des argiles disséminées dans les carbonates.

TABLEAU N° II.

INDICATION des COMPOSÉS.	CHAUX.	SILICE.	ALUMINE avec peu de fer.	OXYDE de fer.	MAGNÉSIE.
M Type d'une chaux-limite.	65,40	20,10	9,05	»	6,15
N *Idem.*	67,29	18,67	9,03	»	5,01
O Type d'un ciment-limite, inférieur....	60,40	21,06	11,83	»	6,71
R *Idem.*	50,00	19,50	11,00 sans fer.	7,00	3,50
Q Argile des ciments des degrés élevés et des pouzzolanes.....	(carbonate) 8,43	57,60	30,32	»	3,65 carb.

Les argiles, dans les types du premier tableau, sont, comme on le voit, toutes à peu près composées en silice et alumine, selon les proportions du bisilicate d'alumine; toutes cèdent complétement leur alumine à l'acide sulfurique bouillant; toutes enfin, mélangées naturellement ou artificiellement, en proportions variables depuis 22 jusqu'à 273 parties, avec 100 de chaux caustique, sont en totalité attaquées par voie sèche. Il est à remarquer cepen-

Digitized by Google

dant que les combinaisons ainsi obtenues ne se dissolvent complétement dans l'acide chlorhydrique que jusqu'à 100 d'argile pour 100 ou un peu plus de 100 de chaux. Dans ce cas, les liqueurs, légèrement concentrées par l'ébullition, forment une gelée transparente par le refroidissement; mais lorsque la proportion d'argile est portée jusqu'à 273 parties pour 100 de chaux, il reste dans les liqueurs congelées, de la silice suspendue sous forme de flocons semi gélatineux et non transparents.

Au terme de 900 parties d'argile calcinée avec 100 de chaux, l'acide chlorhydrique employé en excès laisse un résidu boueux, semblable à l'argile elle-même, et la liqueur surnageante tient de la silice en dissolution. En effet, en filtrant, évaporant à siccité et redissolvant le résidu dans de l'eau acidulée, on y remarque une gelée qui, séparée par le filtre et calcinée au rouge vif, donne 48,26 parties de silice pour les 100 parties de chaux contenues dans les 1000 parties de mélange. Ces proportions sont, comme on le voit, à très-peu près celles du silicate de chaux neutre.

Tel est l'état chimique des principes, qui constituent les types spécifiés au tableau n° I. Il nous reste à décrire les phénomènes *pratiques*, s'il est permis de s'exprimer ainsi, que l'on observe en essayant d'appliquer ces composés à leur destination.

Nous n'avons rien à ajouter à ce que l'on sait généralement aujourd'hui, touchant l'extinction, la conservation et l'emploi des chaux hydrauliques des catégories connues; mais lorsque, par l'effet des proportions élevées de l'argile, ces chaux arrivent près du terme où commencent les ciments, leur emploi présente des inconvénients graves, sur lesquels personne, que nous sachions, n'a rien dit encore.

Prises même au sortir du four, ces sortes de chaux s'éteignent très-difficilement par les moyens ordinaires; on ne les réduit qu'avec peine en ajoutant artificiellement de la chaleur, soit par l'eau bouillante, soit autrement, à la chaleur telle quelle, qui leur est propre; et ces tentatives

Digitized by Google

deviennent d'autant moins efficaces, que les chaux-limites ont subi plus longtemps l'influence atmosphérique. Ne pouvant donc les éteindre assez complétement, le seul moyen qui semble se présenter d'en tirer parti, est de les traiter comme les ciments. Si donc on les pulvérise, et qu'on les gâche à la manière du plâtre, elles prennent instantanément en s'échauffant un peu. Cette solidification persiste soit à l'air, soit sous l'eau, pendant plusieurs heures, pendant une journée même; mais bientôt après les fissures, la pulvérulence ou le foisonnement en bouillie molle, selon le cas, succèdent au travail intime qui a couvé, pour ainsi dire, pendant l'intervalle de repos.

Il faut alors, si l'on veut tirer parti de la matière, la ramener, par une manipulation nouvelle, à l'état de pâte ou de bouillie homogène; or, et c'est en ceci que consiste l'anomalie, la pâte ou bouillie ainsi remaniée descend, pour l'énergie relativement au temps de la prise et à tout ce qui tient aux débuts de la solidification, au rang des chaux hydrauliques les plus faibles.

Par cette raison donc, et aussi à cause du danger qui résulte d'une extinction imparfaite et du travail qui s'opère après coup dans les mortiers, les chaux-limites *complétement cuites* ne peuvent rendre aucun bon service. Nous verrons plus loin qu'une cuisson *incomplète* les transforme en ciments (1).

Les dépôts argilo-calcaires exploités comme pierres à chaux hydrauliques peuvent renfermer quelquefois des parties hétérogènes plus chargées en argile que la masse commune. Si ces parties rentrent par leur composition dans la *classe-limite*, elles ne participent pas à l'extinction,

---

(1) C'est à cette circonstance qu'il faut attribuer l'erreur où sont tombés quelques ingénieurs, en disant qu'*une cuisson complète tue l'énergie des ciments* (Recherches sur la chaufournerie, par M. Pétot, pages 123 à 126). Les vrais ciments exactement cuits sont au contraire doués d'une grande énergie. L'erreur vient évidemment de ce qu'on a confondu les calcaires à chaux-limites avec les calcaires à ciments.

Digitized by Google

et leurs fragments restent solides dans la pâte obtenue. Ces fragments peuvent être facilement confondus avec les incuits ordinaires qu'on nomme *pigeons*. La conséquence de cette méprise est tout à fait nulle, quand on a soin de rejeter les incuits, mais devient au contraire très-fâcheuse, quand on cherche à utiliser ceux-ci, en les pulvérisant pour les incorporer dans le mortier, car on y introduit alors en même temps deux substances, dont une toujours, et l'autre très-fréquemment, tend à foisonner par une extinction lente, ce qui ne peut manquer de causer des dégradations dans les maçonneries, surtout quand les pluies ou une humidité quelconque viennent favoriser ces dispositions; il est impossible que les enduits ou rejointoiements composés avec de pareils mortiers résistent à l'action des intempéries. L'influence des chaux-limites peut aussi se faire sentir dans l'emploi des ciments, et d'une manière d'autant plus perfide, que rien ici ne saurait avertir de leur présence. Les calcaires dont ces chaux proviennent touchent ordinairement aux calcaires à ciments dans les formations stratifiées où s'exploitent ces derniers; il est donc facile de les mêler, et c'est très-probablement à ce mélange qu'il faut attribuer les accidents survenus, et le mauvais succès des ciments dans beaucoup de cas.

Après les chaux-limites, en remontant l'échelle, nous trouvons les ciments-limites, dont le type de composition est 100 de chaux caustique pour 65 parties d'argile combinée. Tous les ciments de cette classe se groupent autour de ce type dans des bornes peu étendues. Employés comme à l'ordinaire, immédiatement après la cuisson, ou du moins avant toute influence atmosphérique assez prolongée pour être nuisible, ces ciments durcissent instantanément comme les ciments ordinaires et s'échauffent très-sensiblement: leur teinte s'éclaircit par l'effet d'une très-légère extinction, bref ils se conduisent dans ce début absolument comme les chaux-limites; mais ils en diffèrent essentiellement par une persistance invariable, soit qu'on les immerge immé-

Digitized by Google

diatement, soit qu'on les laisse exposés à l'air; on peut même les immerger sans enveloppe, sous les formes les plus déliées, sans qu'ils lâchent prise d'aucune manière. L'excès de chaux qui les différencie des ciments plus avancés sur l'échelle, leur permet de recevoir une certaine quantité de sable avec lequel ils se lient, à raison de cet excès même, beaucoup mieux que les ciments plus maigres; d'où nous croyons pouvoir conclure que les ciments-limites sont les plus parfaits des ciments.

Plus on remonte sur l'échelle des substances argilo-calcaires, plus on s'éloigne de cette perfection; mais on ne s'en éloigne que par degrés insensibles, et il faut dépasser les proportions de 100 de chaux contre 100 d'argile combinée, pour que les différences soient bien tranchées; encore ces différences ne portent-elles que sur la dureté ultérieurement acquise, car la vitesse de première prise s'accroît au contraire à tel point dans ces degrés élevés, qu'il n'est plus possible de manipuler la matière; elle prend corps sous la truelle ou la spatule en moins d'une demi-minute.

Les proportions de 100 de chaux caustique contre 273 parties d'argile répondent à celles des calcaires marneux de 39 de carbonate pour 61 de résidu dans les acides. Ces marnes fourniraient très-certainement des ciments, si le résidu insoluble était toujours une véritable argile; mais la silice à l'état de quartz impalpable, l'oxyde de fer, etc., y dominent quelquefois au point de déranger les rapports sur lesquels sont fondées les classifications du tableau n° I.

La rapidité avec laquelle les ciments maigres font corps, lorsqu'on les met en œuvre immédiatement après la cuisson, serait un obstacle invincible à leur emploi, si le temps que la pulvérisation et le tamisage en grand exigent d'une part, et l'accès que des enveloppes imparfaites donnent à l'action atmosphérique de l'autre, n'éteignaient un peu cette énergie. Il en résulte que la prise est retardée de quelques minutes et plus, sans que la dureté ultérieure ait trop à y perdre.

Digitized by Google

On sait qu'un ciment étant brisé et remanié après avoir fait corps, descend au rang des chaux moyennement hydrauliques, sinon pour la dureté future, du moins pour la lenteur des progrès vers une nouvelle solidification; et ici, comme pour les chaux-limites, la perte d'énergie tient évidemment à ce que l'hydro-silicate *solide* d'alumine et de chaux s'étant formé presque instantanément, ses parties, brisées et rapprochées, n'ont plus à réagir que faiblement les unes sur les autres. Nous insistons sur cette considération, parce qu'elle nous servira à expliquer bientôt l'impuissance de certains mélanges à imiter exactement les chaux éminemment hydrauliques.

De l'imitation des chaux hydrauliques naturelles ou artificielles, essayée par des mélanges de ciments et de chaux grasses.

Il n'est personne, sachant comment s'obtiennent l'alumine et la silice gélatineuse dans les laboratoires, qui voulût sérieusement songer à combiner ces principes avec des chaux grasses pour transformer celles-ci en chaux hydrauliques. Mais un procédé à examiner, parce qu'il est praticable, c'est celui qui consisterait à opérer cette transformation par le moyen des ciments naturels ou artificiels, ciments où la silice et l'alumine, ainsi que nous l'avons fait voir, se trouvent chimiquement disposées comme elles le sont dans les chaux hydrauliques ordinaires.

Essayons donc ce genre de synthèse : prenons le ciment dont l'analyse a été donnée sous l'indication O (tableau n° II), et opérons-en le mélange avec des quantités de chaux grasses telles, que les composés soient la représentation des quatre premières chaux du tableau des types. Pour y parvenir, nous réduirons d'abord la chaux en bouillie, en l'éteignant du premier coup avec une quantité d'eau suffisante; nous la mêlerons ensuite avec le ciment, savoir : 1° très-

Digitized by Google

rapidement, de manière à ne pas dépasser le temps que le ciment met lui-même à faire prise; 2° plus longuement, ou de manière à dépasser ce temps, sans cependant y mettre, à beaucoup près, celui qu'exigerait une manipulation pratiquée en grand.

Par ce moyen, nous arriverons aux résultats consignés dans le tableau suivant.

TABLEAU N° III.

DÉSIGNATION des TYPES IMITÉS.		CHAUX.	ARGILE.	TEMPS DE LA PRISE par l'effet d'une manipulation prompte.	TEMPS DE LA PRISE par l'effet d'une manipulation ordinaire.
Chaux	Moyennement hydraulique	100	22	3 jours.	10 jours.
	Hydraulique	100	36	30 minutes.	11 jours.
	Éminemment hydraulique.	100	44	6 minutes.	13 jours.
	Limite.....	100	53	3 minutes.	14 jours.

La grande différence qu'une manipulation plus ou moins prolongée apporte au temps de la prise s'explique par l'observation énoncée au précédent chapitre, sur ce qui arrive aux ciments remaniés après avoir fait corps. A cette cause, il faut ajouter l'affaiblissement produit par l'intervention de la chaux grasse.

Or, comme il sera toujours impossible en pratique d'opérer exactement de semblables mélanges et de les employer dans l'espace de quelques minutes, il le sera également de pouvoir profiter de l'énergie des ciments auxiliaires, et conséquemment de composer des chaux hydrauliques artificielles (par ce procédé), dont la prise puisse avoir lieu en moins de quinze à vingt jours. Il ne faut pas oublier, en effet, que les époques marquées à la dernière colonne du

Digitized by Google

tableau ci-dessus résultent d'une manipulation prolongée seulement de quelques minutes au-delà du temps voulu pour la prise du ciment employé. Que serait-ce donc s'il s'agissait de travailler le mélange en grand, de le reprendre ensuite pour y ajouter le sable, et enfin de le rebattre à la truelle comme les maçons le pratiquent toujours au moment de l'emploi?

Nous n'avons pas à nous occuper ici de la dureté à laquelle pourraient parvenir après plusieurs mois les essais dont il s'agit, car l'objet principal de ces essais a toujours été d'accélérer la prise et les premiers progrès de la solidification. Dès l'instant que ce but est manqué, il n'y a plus de raison pour quitter les voies et moyens ordinaires qui conduisent bien plus simplement, bien plus directement à de meilleurs résultats sans rien changer aux habitudes des chantiers.

En résumé, l'on voit que la méthode des mélanges dont il vient d'être parlé, mène au delà, ou laisse en deçà du but qu'on a dû se proposer; et la manière d'être des ciments remaniés en explique suffisamment la cause.

Des incuits (1) *ou calcaires argilifères dont on n'a pas expulsé tout l'acide carbonique par la cuisson.*

Il y a plus de seize ans que nous fîmes connaître (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. XXV, page 60) la propriété qu'a la craie ou chaux carbonatée pure, imparfaitement calcinée, d'imiter les ciments par une espèce de prise qui s'effectue sous l'eau en quelques heures, mais qui n'a pas de suite. A la même époque à peu près, M. Minard, alors ingénieur en chef des ponts et chaussées, observait les mêmes phénomènes et croyait pouvoir en tirer des conclusions que

(1) *Incuit* signifie *non cuit*, et ce n'est pas ce que l'on veut dire ici : il faut prendre le mot incuit pour synonyme d'*incomplétement cuit*.

Digitized by Google

M. Berthier a combattues et que nos propres expériences ont infirmées.

L'ingénieur Lacordaire, ayant répété sur les calcaires argileux de l'Auxois les expériences faites sur les calcaires purs, reconnut que pour un certain degré de cuisson qu'il n'a point spécifié, les premiers se comportent comme des ciments. Depuis cette époque, personne que nous sachions ne s'est occupé de rechercher la cause de cette modification, et le point de calcination pour lequel elle s'effectue avec le plus de succès.

L'absence de variété et de liaison dans les faits, et le silence des chimistes sur ces nouvelles combinaisons hydrauliques, laissent évidemment une lacune dans la science des mortiers et ciments. Nos prétentions ne vont point à la combler entièrement, mais seulement à faire quelques pas sur cette route, à peine jalonnée.

Dès l'origine, s'il nous en souvient, on a, sans autre examen, considéré les incuits comme des sels avec excès de base, c'est-à-dire comme des combinaisons d'acide carbonique et de chaux, inférieures aux carbonates naturels par les proportions de l'acide. John, de Berlin, dit, dans son Mémoire sur les chaux tirées des coquilles d'huîtres : « Que la » différence entre une chaux mal calcinée et un mélange » intime de carbonate de chaux et de chaux caustique, » consiste seulement en ce que la première doit être con- » sidérée comme un carbonate de chaux avec excès de » base, dans lequel tous les atomes contiennent uniformé- » ment une portion d'acide carbonique, qui, à raison de » son affinité pour la chaux, affinité accrue encore par la » masse chimique, ne peut s'échapper qu'à une tempéra- » ture supérieure à celle qui a dégagé la première partie de » cet acide. »

John n'a justifié cette opinion par aucune expérience spéciale; et il faut dire que de grandes difficultés se présentent lorsqu'on veut le tenter.

Digitized by Google

Il est certain que les incuits abandonnent tous plus ou moins de chaux dans l'eau ; donc, de deux choses l'une, ou cette chaux était libre dans l'incuit anhydre, ou elle le devient par le concours de l'eau. Dans le premier cas, l'hypothèse de John n'est plus admissible ; dans le second, il faut que les sous-carbonates, avec excès de base, soient assez peu fixes pour permettre à l'eau de les transformer en carbonates ordinaires mêlés de chaux libre.

L'hypothèse suivant laquelle nous allons provisoirement nous guider est admise par M. Berthier ; ce savant chimiste considère les incuits argilifères comme des mélanges de silicate de chaux et de chaux carbonatée dans les proportions ordinaires, savoir, 43,60 d'acide pour 56,40 de chaux ; soit 1 atome d'acide pour 1 de base.

Dans ces incuits donc, nous aurons, selon cette hypothèse, à considérer d'une part le carbonate ordinaire, et de l'autre un silicate de chaux et d'alumine en proportions variables ; et si cette manière de voir suffit à expliquer les faits recueillis, on pourra, jusqu'à preuve contraire, l'adopter comme vraie.

Ces prémisses posées, imaginons que l'on enlève par voie sèche certaines quantités d'acide carbonique à un sous-carbonate argilifère, il s'établira entre les trois parties, *chaux caustique, argile* et *carbonate de chaux,* des rapports tels, que prenant, par exemple, la chaux caustique pour terme constant, on pourra, par divers degrés de cuisson, mettre successivement en présence de ce terme des quantités d'argile et de carbonate de chaux très-différentes, et variables entre des limites assez étendues, et suivant une loi facile à saisir. Le tableau suivant rendra ceci très-clair.

Digitized by Google

TABLEAU N° IV.

COMPOSITION des CALCAIRES PRIS POUR EXEMPLES.				Numéros d'ordre.	Quantité d'acide carbonique restée dans l'incuit sur 100 parties.	Chaux caustique mise à nu, prise pour terme de comparaison.	Quantité relative d'argile en nombres ronds.	Carbonate restant dans l'incuit en nombres ronds.	Rapports des quantités de chaux libre plus l'argile aux carbonates.
Type d'une chaux hydraulique moyenne.				1	30	100	66	366	2,20
				2	25	100	46	195	1,30
Carbon. de chaux	89	Acide carbon.	38,80	3	20	100	36	115	0,84
		Chaux.	50,20	4	15	100	30	68	0,52
Argile.	11	ou Argile.	11,00	5	10	100	26	37	0,30
				6	5	100	24	16	0,13
	100		100,00	7	0	100	22	00	»
Type d'une chaux hydraulique ordinaire				8	30	100	147	543	2,20
				9	25	100	88	252	1,30
Carbon. de chaux	83	Acide carbon.	36,19	10	20	100	64	139	0,84
		Chaux.	46,81	11	15	100	52	80	0.52
Argile.	17	ou Argile.	17,00	12	10	100	45	43	0,30
				13	5	100	40	18	0,13
	100		100,00	14	0	100	36	00	»
Type d'une chaux éminemment hydraulique.				15	30	100	217	695	2,20
				16	25	100	117	292	1,30
Carbon. de chaux	80	Acide carbon.	34,88	17	20	100	83	160	0,84
		Chaux.	45,12	18	15	100	66	86	0,52
Argile.	20	ou Argile.	20,00	19	10	100	56	46	0,30
				20	5	100	49	19	0,13
	100		100,00	21	0	100	44	00	»
Type d'une chaux-limite.				22*	30	100	341	970	2,20
				23	25	100	154	341	1,30
Carbon. de chaux	77	Acide carbon.	33,57	24	20	100	104	172	0,84
		Chaux.	43,43	25	15	100	78	91	0,52
Argile.	23	ou Argile.	23,00	26	10	100	68	50	0,30
				27	5	100	59	20	0,13
	100		100,00	28	0	100	53	00	»
Type d'un ciment-limite.				29*	30	100	773	1917	2,20
				30	25	100	236	439	1,30
Carbon. de chaux	73	Acide carbon.	31,83	31	20	100	147	203	0,84
		Chaux.	41,17	32	15	100	105	107	0,52
Argile.	27	ou Argile.	27,00	33	10	100	86	55	0,30
				34	5	100	74	22	0,13
	100		100,00	35	0	100	65	00	»
Type d'un ciment ordinaire.				36*	25	100	706	1080	1,30
				37	20	100	280	320	0,84
Carbon. de chaux	64	Acide carbon.	27,90	38	15	100	183	148	0,52
		Chaux.	36,10	39	10	100	139	71	0,30
Argile.	36	ou Argile.	36,00	40	5	100	114	27	0,13
				41	0	100	100	00	»
	100		100,00						

Digitized by Google

Jetons un coup d'œil sur ce tableau, et rappelons-nous ce qui a été dit, savoir : que 100 parties de chaux caustique suffisent à transformer en ciment, par la voie sèche, au moins 273 parties d'argile. Il en résultera, si nous faisons abstraction pour un instant des chiffres de l'avant-dernière colonne, qu'à l'exception des termes cotés 22, 29 et 36, tous les autres incuits doivent donner des *ciments* ou des *chaux hydrauliques supérieures en qualité aux chaux complétement cuites qui forment le point de départ.*

Pour nous rendre compte maintenant de l'influence négative que peut exercer la quantité de carbonate comprise dans un incuit, nous avons dû procéder à quelques expériences d'approximation que voici : « 600 parties de calcaire pur, chauffées au rouge naissant, pulvérisées ensuite, tamisées et porphyrisées à la molette avec 100 parties du ciment désigné sous la lettre O, puis gâchées ensemble rapidement et immergées, n'ont fait prise qu'après six jours ; donc la présence des 600 parties calcaires a retardé la prise des six jours. »

300 parties de poudre calcaire, essayées de la même manière, ne l'ont retardée que de deux à trois minutes ; 100 parties n'ont produit aucun retard appréciable.

S'il est possible d'accorder quelque valeur à ces essais, pour juger de l'influence probable des parties carbonatées interposées, nous devrons nous en tenir à l'exclusion prononcée plus haut. A part donc les termes marqués d'un astérisque, la théorie provisoirement admise *désigne, comme devant être supérieurs en énergie à chaque chaux hydraulique, tous les incuits qui dérivent du carbonate capable de produire cette même chaux.*

Telles sont les déductions rationnelles que l'on est en droit de tirer des considérations précédentes, si aucun fait ne vient les démentir. Or c'est ce que nous allons examiner.

Un incuit A, pris au hasard parmi des pierres à chaux

Digitized by Google

hydraulique au sortir du four, s'est trouvé composé ainsi qu'il suit :

*Acide carbonique	30,00	Dans l'hypothèse selon laquelle le tableau n° IV est conçu, cette analyse * se traduit comme ci-contre**.	**Carbon. de chaux	68,50
Chaux caustique.	54,00		Chaux caustique.	15,50
Silice combinée..	8,00		Silice combinée.	8,00
Sable et argile...	1,00		Sable et argile..	1,00
Alumine et fer...	4,50		Alumine et fer.	4,50
Magnésie	2,50		Magnésie.	2,50
	100,00			100,00

Cette analyse conduit aux rapports ci-après :

Acide carbonique retenu par l'incuit pour 100 parties.	Chaux caustique.	Argile combinée.	Chaux carbonatée et matières inertes.
30	100	97	448

Or, l'incuit A pulvérisé et traité comme ciment a fait prise sous l'eau en 15 minutes; donc il justifie l'hypothèse et prend place près des n°s 9, 16, 17, 24, 32 et 41 du tableau n° IV.

Un second incuit B s'est trouvé composé ainsi qu'il suit :

*Acide carbonique	19,00	Dans l'hypothèse admise, l'analyse * se traduit comme ci-contre **.	**Carbon. de chaux	43,20
Chaux caustique..	62,00		Chaux caustique	37,80
Silice combinée..	9,00		Silice combinée.	9,00
Sable et argile...	5,00		Sable et argile ..	5,00
Alumine et fer...	4,00		Alumine et fer..	4,00
Magnésie	1,00		Magnésie.....	1,00
	100,00			100,00

Cette analyse conduit aux rapports ci-après :

Acide carbonique sur 100 parties d'incuit.	Chaux caustique.	Argile combinée.	Chaux carbonatée et matières inertes.
19	100	37	127

Or l'incuit B traité comme ciment *n'avait pas fait prise après trois mois*. Il infirme donc l'hypothèse admise.

Comme il s'agira de prendre à la suite de cet examen des conclusions très-importantes pour la technique, nous n'avons pas cru devoir nous en rapporter exclusivement à nos

Digitized by Google

propres analyses. A notre prière, M. Berthier a bien voulu vérifier celles des incuits A et B, et ses résultats ont peu différé des nôtres. Nous avons, comme de raison, adopté les chiffres de cet habile ingénieur.

Un troisième incuit E s'est trouvé composé ainsi qu'il suit :

*Acide carbonique	28,066	Dans l'hypothèse admise, l'analyse * se traduit comme ci-contre **.	**Carbon. de chaux	64,270
Chaux caustique.	63,333		Chaux caustique	27,169
Silice combinée..	4,666		Silice combinée.	4,666
Alumine et fer...	3,000		Alumine et fer..	3,000
Magnésie	0,933		Magnésie	0,933
	99,998			99,998

Ce troisième incuit s'est absolument comporté comme les précédents. Les rapports analogues qu'il fournit sont :

Acide carbonique sur 100 parties d'incuit.	Chaux caustique.	Argile combinée.	Chaux carbonatée
28,066	100	32	240

Il constitue donc une seconde exception à la théorie.

Il est essentiel de faire observer que les incuits B et E, traités comme ciments, ont d'abord simulé une espèce de prise, puis se sont échauffés sensiblement après l'immersion en foisonnant avec lenteur, ce qui a nécessité plusieurs fois le remaniement de la pâte.

Les portions réservées des incuits précédents ayant été transformées en véritables chaux par un complément de cuisson, puis éteintes et immergées, ont donné lieu aux comparaisons ci-après :

Chaux de l'incuit.	Chaux caustique.	Argile combinée.	Temps de la prise.
A.....	100	30,00	du 5e au 6e jour.
B.....	100	22,60	du 5e au 7e jour.
E.....	100	13,60	du 10e au 12e jour.

Ainsi, au terme de la cuisson complète, tout est rentré dans l'ordre ordinaire.

L'incuit A qui, tenant 30 p. 100 d'acide carbonique,

Digitized by Google

s'est comporté comme un ciment, a pu être ramené par une seconde cuisson à cinq cas nouveaux caractérisés par les rapports suivants :

TABLEAU N° V.

NUMÉROS d'ordre.	ACIDE carbonique retenu.	CHAUX caustique.	ARGILE combinée.	CARBONATE inerte.	TEMPS de la prise.
1	27 p. 100	100	75	306	12 minutes.
2	26	100	67	258	7 *Idem.*
3	23	100	56	183	9 jours.
4	20	100	48	133	30 jours.
5	10	100	34	44	9 jours.

Ici encore les nos 3, 4 et 5 se sont échauffés et ont foisonné quelque temps après la première manipulation, de sorte qu'il a fallu les remanier de nouveau. Ce sont donc encore trois cas exceptionnels à ajouter aux précédents.

Pour pousser plus loin ces investigations, nous nous sommes procuré une chaux hydraulique parfaitement cuite et composée ainsi qu'il suit :

Chaux caustique.....	72,67	C (1).
Silice.....	16,00	
Alumine et fer.....	9,33	
Magnésie.....	2,00	
	100,00	

Cette chaux C, préalablement éteinte par immersion, a été divisée en doses égales, et chaque dose a reçu, au moyen

(1) On se tiendra pour averti que, toutes les fois que l'oxyde de fer est dosé avec l'alumine dans une analyse, c'est qu'il se trouve en très-petite quantité.

Digitized by Google

d'une solution saturée de sous-carbonate d'ammoniaque, des proportions variées d'acide carbonique; les bouillies ont été ensuite desséchées et chauffées au rouge naissant pour en expulser l'eau et l'ammoniaque. On a pu arriver de cette manière à l'imitation des cas d'incuits spécifiés ci-après :

TABLEAU N° VI.

NUMÉROS d'ordre.	ACIDE carbonique retenu.	CHAUX caustique.	ARGILE combinée.	CARBONATE inerte.	TEMPS de la prise.
Chaux ...	00,00	100	37	00,00	8 jours.
1 incuit..	12 $\frac{1}{2}$	100	52	68,00	22 jours.
2 *id.*...	14	100	53	72,00	11 jours.
3 *id.*...	17	100	59	101,00	1 jour.
4 *id.*...	19	100	64	126,00	19 minutes.

Les incuits 1 et 2, comme leurs analogues dans les précédentes expériences, ont foisonné en s'échauffant après la première manipulation, et il a fallu les remanier. Ainsi la constance des phénomènes est véritablement remarquable, et il devient tout à fait impossible de les attribuer à des causes fortuites.

Il nous sera donc permis de conclure déjà qu'il existe pour chaque pierre à chaux hydraulique des cas d'incomplète cuisson, qui donnent des résultats bien inférieurs à ceux qu'offre la cuisson complète, comme aussi il en est d'autres pour lesquels les incuits se comportent comme de véritables ciments. A chacun de ces derniers cas répond un degré de cuisson variable avec la composition chimique du carbonate. Un seul point paraît constant dans les divers exemples cités, c'est un certain rapport de l'argile à la chaux

Digitized by Google

supposée libre, rapport qu'il faut atteindre pour produire l'incuit ciment.

C'est ainsi que dans le tableau VI, le ciment commence à 64 d'argile p. 100 de chaux; que, dans le tableau V, ce même rapport est de 67 à 100; et remarquons que l'un et l'autre sont compris dans le cadre assigné aux proportions des ciments-limites (tableau I).

Les anomalies ou exceptions que nous venons de signaler bouleverseraient évidemment toute la théorie des chaux hydrauliques, si elles pouvaient résulter de certaines proportions particulières entre les principes chaux, silice et alumine. Il importait donc de démontrer le contraire, et c'est à quoi nous nous sommes attaché, en imitant les incuits exceptionnels par une synthèse directe, ainsi qu'il suit : nous avons préparé de la silice gélatineuse, laquelle, desséchée à une chaleur douce, a passé à l'état pulvérulent, en retenant 19,50 p. 100 d'eau. L'alumine précipitée d'une dissolution d'alun par l'ammoniaque, et ramenée aussi à l'état pulvérulent, tenait encore 30 p. 100 d'eau. La magnésie enfin, obtenue de la calcination de son carbonate, était anhydre. Nous avons chauffé au rouge naissant de petits bâtons de craie pure (sans silice ni alumine), puis enlevé les parties qui auraient pu se décomposer en les ratissant sur les faces et principalement sur les arêtes. Ces quatre ingrédients, silice, magnésie, alumine et chaux carbonatée, ont été dosés convenablement et broyés ensemble à la molette, avec addition d'eau, jusqu'à consistance de pâte molle, puis mêlés en cet état avec de la chaux pure, préalablement éteinte par le procédé ordinaire. Rien, comme on le voit, n'a été négligé pour assurer l'intimité du mélange. On n'a pas tenu compte de l'oxyde de fer, qui n'entre que pour quelques millièmes dans les incuits que l'on a eu dessein d'imiter.

Voici les résultats des synthèses opérées :.

L'imitation de l'incuit B, contenant : chaux causti-

Digitized by Google

que, 100; argile combinée, 37; carbonate et matières inertes, 127, a produit un composé qui, traité comme ciment, a fait prise de la onzième à la douzième heure après l'immersion. L'imitation de l'incuit A, ramené par une cuisson au cas n° 4 du tableau V, et contenant : chaux caustique, 100; argile combinée, 48; carbonate et matières inertes, 133, a produit un composé qui, traité comme ciment, a fait prise de la dixième à la onzième heure après l'immersion. Il résulte clairement de ces deux expériences, qu'il est impossible d'attribuer à un effet de proportions singulières entre les principes, les exceptions offertes par les incuits réels, tels que l'hypothèse admise les conçoit, puisque les synthèses qui en sont l'imitation exacte, quant à ces proportions, se comportent selon les lois connues. Donc, si l'on réalisait la fiction du tableau n° I par de pareilles synthèses, tous les termes ainsi composés se conduiraient, sans exception aucune, selon les prévisions théoriques. Or, comme il n'en est pas ainsi, il semble qu'on soit en droit de nier l'exactitude de l'*assimilation des incuits réels aux incuits composés hypothétiquement selon ledit tableau;* à moins qu'on n'admette des modifications de combinaisons ultérieurement provoquées par la présence de l'eau quand on gâche les matières.

Dans le système que nous discutons, on doit pouvoir imiter les incuits, en ajoutant à un ciment des quantités déterminées de chaux pure et de carbonate de chaux préparé comme pour les synthèses précédentes. Ayant donc pris pour point de départ le ciment désigné par O (lequel s'est trouvé tenir 55 de chaux, 40,80 d'argile et 4,20 d'acide carbonique), et calculé les doses de chaux caustique et de carbonate nécessaires à l'imitation très-approximative des incuits n°s 9, 10, 11, 12 et 13 du tableau général n° IV, nous sommes arrivé aux résultats exposés ci-après :

Digitized by Google

TABLEAU N° VII.

NUMÉROS d'ordre.	ACIDE carbonique retenu p. 100.	CHAUX caustique.	ARGILE combinée.	CARBONATE inerte.	TEMPS DE LA PRISE APRÈS UNE MANIPULATION	
					prompte.	prolongée.
1	25	100	81	222	2 minut.	13 jours.
2	20	100	64	138	17 *id.*	13 jours.
3	15	100	53	79	1 jour $\frac{1}{2}$.	10 jours.
4	10	100	45	43	*Id.*	10 jours.
5	5	100	39	17	*Id.*	10 jours.

Le ciment et le carbonate de chaux ont été mêlés à sec et porphyrisés ensemble à la molette. La chaux grasse a été préalablement réduite en bouillie par l'extinction ordinaire, puis gâchée avec les ingrédients pulvérulents. Cette synthèse n'a été suivie conséquemment d'aucune effervescence, d'aucune réaction d'extinction, *circonstance à noter*.

Ici, comme on le voit, les anomalies disparaissent; tout se passe d'une manière à peu près semblable à ce qu'on a observé (tableau n° III), relativement à la transformation essayée des ciments en chaux hydrauliques, savoir : solidification prompte, quand on ne gâche pas les matières au delà du temps voulu pour la solidification du ciment lui-même; solidification reculée au terme des chaux moyennement hydrauliques, quand on dépasse ce temps. Notons encore que c'est vis-à-vis du rapport de 100 de chaux à 64 d'argile que le temps de la prise commence à indiquer un ciment.

Pour compléter autant que possible cette étude, il nous restait à constater l'effet d'une cuisson imparfaite sur les pierres à ciment, pierres dont les incuits figurent hypothé-

Digitized by Google

tiquement, du n° 29 au n° 41 inclusivement, dans le tableau n° IV. La pierre à ciment cotée O, a été choisie pour cette dernière expérience; on l'a concassée à la grosseur d'une noix, et distribuée dans plusieurs gazettes qu'on a logées en divers endroits dans un four à poterie; après vingt-quatre heures de feu (il est sous-entendu qu'on a profité de la fournée du faïencier), les gazettes ont été classées suivant les proportions d'acide carbonique restées dans la matière incomplétement cuite, et les incuits mis en expérience ont fourni les observations qui suivent :

TABLEAU N° VIII.

NUMÉROS d'ordre.	QUANTITÉ d'acide carbonique entré p. 100.	CHAUX caustique	ARGILE combinée.	CARBONATE inerte.	TEMPS de la prise.
1	00,00	100	62	00,00	2 minutes.
2	12 $\frac{1}{2}$	100	96	99,00	10 *Id.*
3	20,00	100	130	196,00	14 *Id.*
4	24,00	100	184	346,00	20 *Id.*
5	30,00	100	601*	1535,00	11 heures.

L'incuit n° 5, attaqué par l'acide chlorhydrique, a laissé un résidu boueux noirâtre, qui ne paraît pas différer de celui que donne la pierre à ciment dans l'état naturel. Dès lors, les 601 parties d'argile portées au tableau ci-dessus ne peuvent pas être considérées comme combinées, et il doit sembler extraordinaire que cet incuit, traité comme ciment, ait fait prise en onze heures. Nous dirons d'abord que cette prise ne paraît pas devoir conduire bien loin, et nous rappellerons ensuite qu'il suffit d'une très-légère cuisson (rouge-cerise) pour donner à une argile les qualités

Digitized by Google

d'une pouzzolane, ce qui explique suffisamment le fait. Toutefois, pour ne rien laisser dans le doute, nous avons isolé l'argile d'une certaine quantité d'incuit, n° 5, tenue en réserve, et avec cette argile, de la chaux grasse et du carbonate de chaux préparé comme pour les synthèses déjà décrites, nous avons composé un incuit artificiel dans les proportions du n° 5, lequel incuit mis en expérience a fait prise en moins de douze heures.

Un essai analogue avec de l'argile séparée de la pierre à ciment, dans l'état naturel, n'a donné aucun bon résultat. Tout se trouve donc expliqué relativement à l'incuit n° 5.

Les n°s 1, 2, 3 et 4 sont d'ailleurs parfaitement d'accord avec toutes les observations présentées ci-devant dans le cours du § Ier.

Un ciment incuit, qui nous a été adressé de la fabrique de Vassy-les-Avalons, mis en expérience, a fait prise en trois minutes. L'analyse a donné pour sa composition : chaux, 100; argile combinée, 69; carbonate inerte, 53 (selon l'hypothèse admise).

Ainsi, l'hypothèse sur laquelle repose la fiction du tableau n° IV, s'accorde assez bien avec les cas d'incuits observés sur les pierres à ciment; et remarquons aussi que dans les incuits de cette espèce, les moins chargés en acide carbonique, le rapport de la quantité *argile* à la quantité *chaux* supposée libre, surpasse de beaucoup celui de 65 à 100, qui caractérise la composition des *ciments-limites* bien cuits.

Résumons maintenant en un seul tableau les traits les plus saillants des incuits comparés aux chaux complètes correspondantes, en nous tenant toujours dans l'hypothèse convenue.

Digitized by Google

EXPLICATIONS.	CHAUX.	ARGILE.	MATIÈRES inertes.	TEMPS de la prise.
Calcaire A complétement cuit..	100	30	00,00	6 jours.
Le même tenant 20 p. 100 d'acide carbonique.....	100	48	133,00	1 mois.
Le même tenant 30 p. 100 d'acide carbonique.....	100	97	448,00	15 minutes.
Calcaire C complétement cuit..	100	37	00,00	8 jours.
Le même tenant 12 ½ p. 100 d'acide carbonique.....	100	52	68,00	22 jours.
Le même tenant 19 p. 100 d'acide carbonique.....	100	64	126,00	10 minutes.
Calcaire E complétement cuit..	100	13	00,00	12 jours.
Le même tenant 28 p. 100 d'acide carbonique.....	100	32	240,00	N'a pas pris après 3 mois
Calcaire B complétement cuit..	100	22,60	00,00	6 jours.
Le même tenant 19 p. 100 d'acide carbonique.....	100	37,00	127,00	N'a pas pris après 3 mois

Il faut convenir que si l'on eût disposé avec intention les résultats et les chiffres qui représentent la composition des chaux et des incuits correspondants, on n'aurait rien pu imaginer de plus incohérent, de plus difficile à concilier avec un système rationnel quelconque.

Un seul fait pourrait peut-être mettre sur la voie d'une explication plausible, c'est celui de l'*extinction*, phénomène chimique auquel il est difficile de refuser une certaine influence sur les combinaisons des principes qui se trouvent en présence de la chaux. Nous avons vu, en effet, les anomalies disparaître pour des incuits artificiels, résultant de synthèses où ce phénomène ne pouvait se produire. Nous

Digitized by Google

avons vu d'autre part qu'une extinction qui se décide franchement, et produit son effet dans un temps très-court, ne neutralise point l'énergie des chaux hydrauliques complétement cuites, puisque ces mêmes chaux hydratées tirées de la fosse après vingt-quatre ou quarante-huit heures, n'en font pas moins prise peu de jours après leur immersion; le remaniement de la matière peut donc s'opérer ici à peu près inopinément.

Chez les incuits anomaux tout se passe différemment; leur substance pulvérisée et gâchée avec addition d'eau, ne subit point l'extinction franche, rapide et complète des chaux bien cuites: il y a, si l'on peut s'exprimer ainsi, une velléité d'extinction, qui se satisfait en partie par un travail effectué longuement, avec un foisonnement peu considérable, mais suffisant pour fendiller ou soulever la pâte, qu'il faut conséquemment rebattre pour lui rendre une homogénéité nécessaire, si l'on tient à l'employer. C'est à la suite de ce travail intime, dont la durée peut s'étendre à plusieurs jours (1), que l'incuit perd en grande partie, et quelquefois entièrement les propriétés hydrauliques, que lui assignaient cependant les proportions relatives de ses éléments.

Il y a, comme on le voit, une certaine analogie entre la manière d'être des incuits anomaux et celle des chaux-limites; peut-être aurait-il été possible de ranger les deux composés dans la même classe, et d'attribuer les singularités qu'ils présentent à la même cause, si tous les incuits anomaux se rapprochaient, pour les proportions relatives de l'argile et de la chaux, du rapport de 53 à 100, propre aux chaux limites; mais cela n'a pas lieu, puisque dans les plus mauvais incuits nous trouvons 32 d'argile p. 100 de chaux.

Les faits qui précèdent, considérés dans leur ensemble

(1) Le hasard nous a mis sous la main un incuit dont l'extinction a duré huit jours.

Digitized by Google

et indépendamment de toute explication ou théorie chimique, présentent d'utiles enseignements que nous allons essayer d'énoncer le plus clairement possible pour clore la partie positive de notre travail. Nous renvoyons à un dernier chapitre les réflexions et déductions conjecturales.

Conclusion pour la technique.

1°. On rencontre sur la limite qui sépare les chaux hydrauliques des ciments, des espèces de chaux, tenant moyennement 53 p. 100 d'argile, et qui, rebelles aux procédés ordinaires d'extinction, paraissent vouloir être traitées comme les ciments, et débutent en effet de la même manière; mais elles lâchent prise après quelque temps, en obéissant à une extinction lente dont l'effet est d'anéantir en grande partie les propriétés hydrauliques de la combinaison.

Ces chaux-limites sont d'un emploi dangereux et doivent être proscrites sur tous les ateliers;

2°. L'imitation exacte des chaux hydrauliques, et éminemment hydrauliques, par des mélanges de chaux grasses éteintes et de ciments, est impossible; car ces mélanges descendent au rang des chaux faiblement hydrauliques, si l'on donne à leur manipulation plus de temps que n'en exigent les ciments eux-mêmes pour faire prise. Or, les ciments faisant prise en quelques minutes, il est impossible en pratique de ne pas dépasser de beaucoup ce temps.

Donc, pour imiter les chaux hydrauliques naturelles, on doit s'en tenir au procédé connu, lequel est à la fois le plus simple et le plus direct.

3°. Toute substance argilo-calcaire capable de donner un *ciment* par une cuisson complète, donne encore un *ciment* par une cuisson incomplète, pourvu que le rapport de l'argile à la portion de chaux supposée libre dans l'incuit, ne soit pas au-dessus de 273 p. 100; ou, en d'autres termes, pourvu qu'il y ait moins de 273 parties d'argile p. 100 de chaux libre.

Digitized by Google

Or cette condition laisse une grande latitude pour la cuisson des ciments; il est évident que la surcalcination est seule à craindre, et encore faut-il qu'il y ait scorification commencée pour que toute énergie soit détruite;

4°. Toute substance argilo-calcaire capable de donner une chaux-limite, ou une chaux hydraulique par une cuisson complète, peut, par l'effet d'une cuisson incomplète, donner *un ciment*, ou du moins un produit qui en a toutes les propriétés, pourvu que le rapport de l'argile à la portion de chaux supposée libre dans l'incuit ne soit pas au-dessous de 64 p. 100; car au-dessous de 64, ou tout au moins de 62 p. 100, non-seulement les *incuits* ne sont plus *ciments*, mais ils peuvent même descendre au rang des chaux les moins énergiques avec le grave inconvénient de l'*extinction lente*.

Or, comme on ne possède aucun moyen pratique de discerner de prime abord les incuits-ciments de ceux qui ne le sont pas, et encore moins de régler la cuisson de manière à expulser uniformément des fragments calcaires gros et petits la quantité d'acide carbonique voulue, il en résulte *qu'en pulvérisant les incuits, pour les incorporer indistinctement dans le mortier, comme on a cru devoir le faire sur quelques travaux, on peut, au lieu d'améliorer ce mortier, y introduire un véritable agent de destruction;*

5°. Toute fabrication de ciments avec des calcaires à chaux-limites incomplétement cuits, offre de graves inconvénients; car les parties qui atteindraient, nonobstant toute précaution, le terme de la cuisson complète, ne pouvant être reconnues et rebutées par un triage, resteraient comme agents de destruction dans le ciment;

6°. Tout essai direct tendant à constater la qualité d'une chaux hydraulique, doit être précédé d'une expérience qui puisse elle-même constater la quantité d'acide carbonique contenue dans cette chaux; car si cet acide s'y trouve en proportion assez notable pour constituer un incuit *non-ci-*

Digitized by Google

ment, l'essai indiquera comme mauvaise une chaux hydraulique qui, bien cuite, offrirait peut-être toute l'énergie désirable (1).

Il est impossible de ne pas attribuer à la présence des chaux-limites ou des mauvais incuits dans les mortiers, la dégradation des rejointoiements, la chute et l'efflorescence des enduits, les poussées et tous les autres accidents qu'on ne remarque jamais, quand on emploie des chaux hydrauliques bien franches, bien éteintes et bien purgées d'incuits ou de tout ce qui y ressemble. Nous considérons l'introduction fortuite ou calculée des mêmes matières dans les ciments comme l'unique cause de l'exfoliation et de la pulvérulence à laquelle ils sont quelquefois sujets. Toutes nos assertions seront faciles à vérifier; nous ne demandons point qu'on les adopte sans examen, nous désirons seulement que *dans le doute on veuille s'abstenir,* et en attendant la vérité se fera jour.

Les anciens, dont l'expérience doit être comptée pour quelque chose, ne se bornaient pas à rejeter les incuits ou pigeons, ils voulaient encore que la chaux destinée à la confection des revêtements eût plus d'une année d'extinction; ils avaient donc remarqué, même dans les chaux grasses, des parcelles paresseuses dont le foisonnement s'opère très-lentement (2).

Nous dirons, en passant, que les ciments provenant d'incuits s'éventent et se détériorent absolument dans les mêmes circonstances que les ciments ordinaires; l'histoire

(1) L'appréciation d'une substance calcaire, sous le rapport du service qu'elle peut rendre comme chaux hydraulique, peut se faire avec plus de célérité et avec tout autant de certitude par l'analyse chimique que par les moyens directs; mais pour réussir, il ne faut point opérer par la méthode générale donnée dans les traités de Chimie. (*Voyez* page 454.)

(2) L'invention de la roue à manége, pour la confection des mortiers, favorise l'introduction des incuits, parce qu'ils sont écrasés et disséminés ainsi dans la masse de l'alliage; l'emploi du rabot ne se prêtait point à ce mélange. Il n'est pas de bien sans compensation.

Digitized by Google

de ces derniers est du reste, en tous points, applicable aux premiers en ce qui touche la conservation, le mode d'emploi, etc.

L'appréciation des qualités de la chaux hydraulique ou du ciment que peut fournir une substance calcaire donnée, peut se faire par l'analyse chimique avec plus de célérité et plus exactement peut-être que par les moyens directs; mais pour cela, on devra abandonner la méthode ordinaire, qui consiste à séparer l'argile du carbonate par un acide, et à l'attaquer par la potasse, car on réduirait alors en silice gélatineuse des parties quartzeuses qui ne sont pas susceptibles d'entrer en combinaison; il faudra convertir immédiatement en chaux ou ciment 99 grammes de la matière, préalablement réduite en poudre très-fine; s'assurer qu'il ne reste plus d'acide carbonique et dissoudre le tout dans un excès d'acide chlorhydrique; le résidu non attaqué, s'il y en a un, donnera la quantité de silice, ou d'argile non combinée, et ne pouvant conséquemment concourir que faiblement à l'hydraulicité de la chaux ou du ciment. Le reste de l'analyse s'effectuera comme à l'ordinaire.

Conjectures diverses sur les causes de l'inertie des chaux-limites et des incuits anomaux.

La chimie nous montre habituellement des réactions opérées dans les liquides, soit par des dissolvants, soit par des précipitants, ou entre des substances gazeuses, etc. Les pâtes hydrauliques, lors même qu'elles ont atteint un haut degré de solidification, ne sont point un obstacle à certains mouvements moléculaires qui s'opèrent dans leur tissu; on remarque, par exemple, des changements de couleur très-tranchés dans quelques incuits. On en voit qui, plusieurs jours après la prise et l'immersion, contractent une teinte verdâtre foncée, à laquelle succède après plusieurs mois une teinte grise; cette teinte grise est elle-même plus

Digitized by Google

tard remplacée par une couleur jaune-rouille. Ces phénomènes ont lieu dans des pâtes hydrauliques contenant quelques centièmes d'oxyde de fer, et dont le tissu a pu s'imprégner, pendant la cuisson, de divers principes, au nombre desquels l'acide sulfureux doit jouer un certain rôle. On sait qu'il s'en dégage de quelques houilles, et surtout des anthracites en combustion; il peut donc se former du protosulfate de fer, qui se décompose ensuite dans la matière hydratée, et laisse à nu du protoxyde de fer, cause de la couleur verte observée. Les divers degrés d'oxydation qui se succèdent ensuite expliquent le passage du vert au jaune ocreux (1).

Nous avons été dans le cas d'essayer le ciment coté R (tableau n° II), parvenu sans être fritté à la limite de l'extrême cuisson; ce ciment est alors d'un vert sombre, il se comporte comme une poudre inerte pendant les quatre ou cinq jours qui suivent l'immersion; mais, après ce terme, la solidification se décide et devient en quelque sorte visible, par l'apparition d'une mince couche d'un gris clair, qui se dessine au fond du vase transparent où la matière est déposée; cette couche augmente insensiblement d'épaisseur de bas en haut, sans cesser de trancher nettement, sans demi-teinte, sur le vert sombre du reste de la masse, dont les parties continuent à rester sans cohésion, jusqu'au moment où elles sont envahies par la teinte gris clair. La prise marche donc avec cette teinte même et n'est complète que lorsque tout le vert sombre a disparu.

Nous avons introduit du même ciment gâché, dans un large tube de verre ouvert par les deux bouts; après quel-

(1) Presque toutes les pierres à chaux cuites contiennent du sulfure de fer, qui, par l'action de l'eau et de l'oxygène de l'air, passe à l'état de sulfate et ensuite à celui de carbonate; l'acide sulfurique formant avec la chaux un sel peu soluble, et l'acide carbonique formant avec le fer un sel insoluble. Cette explication pourra, si l'on veut, remplacer celle du texte.

Digitized by Google

ques jours d'immersion, la teinte gris clair apparaissait comme un anneau au milieu de la longueur du tube, puis s'étendait insensiblement à droite et à gauche, jusqu'aux extrémités. Mais cette fois elle était précédée d'une légère demi-teinte, au lieu de trancher brusquement sur le vert sombre comme dans l'expérience précédente.

Ayant imaginé de numéroter divers essais, en introduisant une petite lame de plomb entre le verre et la chaux hydraulique hydratée logée dans ce verre, nous avons pu remarquer, environ cinq jours après l'immersion, une zone noire parallèle au contour de la partie engagée de la lame, mais éloignée de quatre à cinq millimètres dudit contour. Cette zone ou ruban se terminait nettement, sans demi-teinte du côté du plomb, et allait se confondre dans la teinte grise de la chaux du côté opposé. D'autres zones, plusieurs mois après, se sont formées au delà et en deçà de la première, d'une manière à peu près concentrique, et des demi-teintes interposées ont donné à l'ensemble l'aspect rubané des agates. Ce phénomène électro-chimique paraît dû à un sulfure de plomb, dont les éléments se sont trouvés en présence et dans des circonstances favorables à leur combinaison. Quoi qu'il en soit de ces singuliers effets, l'existence de mouvements moléculaires dans une substance hydratée solide est suffisamment établie.

Calculons actuellement les proportions d'argile qu'il faudrait mettre en présence de 100 parties de chaux caustique, pour donner lieu à diverses combinaisons en proportions atomiques simples. L'argile étant considérée comme un bisilicate d'alumine, et les poids respectifs des atomes de silice, d'alumine et de chaux, étant proportionnels aux nombres 100, 179,32 et 107,68, nous formerons la table suivante :

Digitized by Google

	Chaux.	Argile.
1 atome de chaux avec 2 at. de silice et 1 at. d'alumine.	100	171,02
2 atomes de chaux, *idem*..	100	85,56
3 atomes de chaux, *idem*	100	57,00
4 atomes de chaux, *idem*.	100	42,77
5 atomes de chaux, *idem*.	100	34,20
6 atomes de chaux, *idem*.	100	28,50
7 atomes de chaux, *idem*.	100	24,43
8 taomes de chaux, *idem*.	100	21,37

etc.

En comparant cette table au tableau I des types (chap. I), on voit sur-le-champ :

1°. Que le véritable type atomique simple d'une chaux hydraulique moyenne, devrait être de 21,37 d'argile p. 100 de chaux, ou de 2 atomes de silice et de 1 atome d'alumine pour 8 atomes de chaux;

2°. Que le véritable type atomique simple d'une chaux hydraulique ordinaire, devrait être de 34,20 d'argile p. 100 de chaux; soit 5 atomes de chaux pour 2 atomes de silice et 1 atome d'alumine;

3°. Qu'enfin, ce type atomique simple, pour une chaux éminemment hydraulique, devrait être de 42,77 d'argile p. 100 de chaux; soit 4 atomes de chaux pour 2 atomes de silice et 1 atome d'alumine.

Il est probable que dans ces types, les combinaisons formées par voie sèche sont telles que nous les indiquons, mais la chaux combinée doit l'être assez faiblement, pour que le silicate dont elle est la base puisse subir une décomposition *totale* par *l'eau;* car les chaux hydrauliques s'éteignent franchement et complétement dans l'eau. L'eau y met donc sur-le-champ de la chaux en liberté, puisque toute chaux engagée dans une combinaison ne peut s'éteindre; et comme les chaux hydrauliques éteintes se solidifient insensiblement ensuite quoique immergées, il faut qu'il y ait formation subséquente d'hydrosilicates de chaux et d'alumine; donc la matière, immédiatement après l'ex-

Digitized by Google

tinction, n'est qu'un mélange de chaux grasse hydratée, de silice et d'alumine gélatineuses.

Toute la chaux entre probablement en combinaison dans la solidification qui succède à l'extinction; mais cette combinaison est plus ou moins stable, puisque les hydro-silicates d'alumine et de chaux abandonnent à l'eau d'autant plus de chaux qu'il tiennent moins de silice, quand on les dépouille de la croûte carbonatée qui, dans l'immersion, les protége contre l'action dissolvante.

Dans les chaux-limites, dont le type est de 100 de chaux pour 53 d'argile, il peut y avoir combinaison *atomique composée* de toute la chaux avec l'argile, mais la présence de l'eau peut ensuite décider une combinaison stable instantanée, en proportions atomiques simples de 61,62 parties de chaux, soit 2 atomes pour 2 atomes de silice et 1 atome d'alumine; alors il reste au moins 38,38 de chaux exclue de la combinaison, chaux qui finit par s'éteindre, quoique enchevêtrée dans l'hydrosilicate; cette extinction est lente et pénible, mais elle n'en détruit pas moins la cohésion acquise par l'hydrosilicate, et change la masse en un *caput mortuum* ou mélange inerte de chaux grasse et d'hydrosilicate brisé.

Il est facile, suivant le même raisonnement, de conclure que dans un ciment-limite hydraté, il peut se faire qu'il n'y ait d'abord que 75,58 parties de chaux, engagées en combinaison atomique simple avec 65 parties d'argile; dans ce cas, il resterait 24,42 de chaux exclue momentanément, et l'extinction de ces 24,42 parties produirait les phénomènes d'effervescence remarqués, sans conduire à un foisonnement capable de briser l'hydrosilicate instantanément formé par voie humide. L'action de cette chaux est absolument la même que celle de la chaux vive dans le mortier Loriot; elle se borne à comprimer le tissu et à augmenter la densité de la matière dans laquelle elle est disséminée.

Dans les ciments plus avancés sur l'échelle, le principe

Digitized by Google

basique est tout entier instantanément neutralisé par la silice, et la combinaison est assez forte pour réduire l'action de l'eau à l'unique formation des hydrosilicates, sans symptômes d'extinction.

Les *incuits ciments* peuvent s'expliquer comme les ciments auxquels ils correspondent, pour les proportions de l'argile et de la chaux, et abstraction faite des parties carbonatées. Mais les incuits sans *valeur*, dont l'argile varie de 53 à 30 p. 100 de chaux, ne se conçoivent pas aussi facilement; si on les considère en effet comme des *chaux hydrauliques*, dans le tissu desquelles se trouve en plus ou moins grande proportion de la chaux carbonatée uniformément disséminée, il faut évidemment que les résultats répondent à cette manière de voir; or l'expérience prouve qu'il n'en est pas généralement ainsi, le seul cas des incuits correspondant aux chaux-limites y satisfait.

La différence observée entre les incuits sans valeur et les chaux hydrauliques qui leur correspondent, nous paraît tenir à cette circonstance unique, savoir: que chez les premiers, l'extinction est lente et succède à la formation des hydrosilicates, dont elle détruit la cohésion, tandis que chez les derniers, la formation de ces combinaisons est précédée par l'extinction.

Comment se décide cette différence? quelle peut en être la cause? Avant de répondre à cette question, étudions ce qui se passe dans les incuits provenant de calcaires purs.

A certain degré de cuisson incomplète, les calcaires purs, pulvérisés et traités comme ciments, font prise sous l'eau en quelques heures; il y a quelques symptômes d'extinction sans foisonnement appréciable. La prise ne va pas au delà de ce début; en d'autres termes, la solidification ne fait plus de progrès. Si l'on cherche à imiter ces incuits par des mélanges de chaux vive et de craie pure (chauffées au rouge naissant), opérés aussi exactement que les moyens mécaniques puissent le permettre (la molette); qu'ensuite

Digitized by Google

on humecte les matières ainsi mélangées, il y aura extinction subite de la chaux vive. Donc, il n'y a point d'identité absolue entre l'incuit réel et l'incuit artificiel. Mais on conçoit qu'un mélange mécanique ne puisse enchevêtrer les particules de chaux vive comme elles le sont naturellement dans un carbonate en partie décomposé. Or, c'est à cet enchevêtrement que nous attribuons la difficulté et le retard de l'extinction dans les incuits de ce genre, et la solidification observée n'est autre chose qu'une prise analogue à celle du mortier Loriot; prise sans avenir, due au foisonnement limité d'une quantité également limitée de chaux disséminée dans la masse.

Qu'on imagine maintenant qu'un enchevêtrement, ou empêchement semblable soit la cause du retard observé dans l'extinction de certains incuits provenant de substances calcaires argilifères; il pourra se former dans l'intervalle des hydrosilicates solides, dont la cohésion sera successivement brisée par l'extinction progressive et le remaniement obligé de la pâte; et de là la perte d'hydraulicité remarquée.

Ce chapitre, au surplus, est, comme son titre l'indique, celui des conjectures; nous sommes disposé à en faire bon marché; nous l'eussions même supprimé en entier, sans la conviction où nous sommes que des systèmes incomplets peuvent quelquefois mettre le lecteur dans des voies meilleures et conduire indirectement à la vérité.

Nous ne terminerons pas sans dire quelques mots (et ici nous sortons des conjectures) des expériences publiées contradictoirement dans ces derniers temps, et tendant à infirmer nos observations sur l'inconvenance d'allier les pouzzolanes très-énergiques avec les chaux éminemment hydrauliques. Nous ferons d'abord observer qu'on n'a pas même pu tomber d'accord avec nous sur la qualité des chaux employées, puisqu'on a trouvé *moyennement hydrauliques* celles mêmes que nous avons reconnues comme

Digitized by Google

éminemment hydrauliques dans nos Mémoires. Cette divergence n'a rien qui doive surprendre, il suffit de la présence de cinq à dix centièmes d'acide carbonique dans une chaux argilifère pour en altérer l'énergie, et aucun expérimentateur que nous sachions n'a cherché à s'assurer de l'exacte cuisson des échantillons essayés. Il suffit encore de prolonger inutilement les manipulations, de donner plus d'eau que besoin n'est, etc., pour qu'il n'y ait plus rien de comparable dans les expériences. Autre point: c'est par la promptitude de la prise qu'on a le plus souvent évalué l'action de la pouzzolane, tandis que la vraie mesure de cette action est dans le degré de cohésion obtenu après quelques mois.

D'autres ont remarqué que la pouzzolane, ajoutée à une chaux qualifiée par nous d'éminemment hydraulique, ne paraissait pas avoir donné un béton de moindre valeur, que le simple mortier fabriqué avec cette même chaux et le sable; mais ce serait une chose fort importante à constater déjà que cette *équivalence*. Car si dans un tel cas la pouzzolane ne produit ni bien ni mal, on conviendra qu'il est au moins contraire aux règles d'une sage économie d'en faire usage.

La théorie de ces sortes de combinaisons est heureusement assez avancée pour rectifier les inexactitudes de l'expérience. Il est certain que si l'on met en présence d'une certaine quantité de chaux grasse éteinte, de la silice gélatineuse et de la silice disposée comme elle l'est dans les pouzzolanes, la combinaison se fera de préférence avec la première; et si la quantité en est telle qu'elle puisse neutraliser presque toute la chaux, la pouzzolane restera en partie libre et disséminée dans la masse dont elle affaiblira la cohésion. Cela est tellement vrai, qu'aucun expérimentateur n'a contesté que la pouzzolane ne fût nuisible aux ciments. Or la seule différence qu'il y ait d'un ciment à une chaux éminemment hydraulique est dans la proportion

Digitized by Google

de la chaux. Si celle-ci est entièrement neutralisée, comme cela arrive dans le ciment, *toute la pouzzolane* introduite peut rester libre dans la masse, d'où résulte le mauvais effet observé.

Toutes les combinaisons de chaux et de pouzzolane ont d'ailleurs une tendance bien prononcée à perdre peu à peu leur cohésion au contact de l'air, non que la combinaison soit détruite, mais bien la cohésion de la combinaison, ce qui est tout différent. L'efflorescence de certains sels est un fait analogue. Qui n'a mille fois observé d'ailleurs la pulvérulence de ces mortiers rouges, employés en enduits ou en rejointoiements sur des maçonneries extérieures?

Disons donc jusqu'à satiété : que les pouzzolanes font merveille avec les chaux grasses et même à faible dose avec les chaux médiocrement hydrauliques, mais aussi que la condition expresse de la durée de ce succès, c'est une immersion à peu près constante, ou une humidité rendue permanente, soit par la position enterrée des maçonneries, soit par leur adossement à des terrasses; hors de là, il n'y a de bons résultats à attendre que des mortiers hydrauliques proprement dits.

Relevons encore en finissant, une erreur qui a dû influer d'une manière fâcheuse sur l'opinion de quelques personnes, touchant les mortiers hydrauliques; c'est d'avoir cru ou de croire encore à la nécessité d'une immersion immédiate, pour procurer à ces mortiers le plus haut degré de cohésion possible; loin de là, l'immersion, immédiate ou non, est très-nuisible. Elle ne doit être pratiquée que lorsque les circonstances l'exigent absolument. Quand on voudra se donner des exemples de la dureté et de la compacité que peut acquérir un bon mortier hydraulique, il faudra déposer les pièces d'essai sur le sol humide d'une cave, ou les enfouir dans un terrain frais *sans être noyé*, ou les exposer enfin aux influences atmosphériques dans les saisons humides, quand les gelées ne sont point à craindre;

Digitized by Google

on obtiendra alors de véritables pierres artificielles, comparables, après un an ou deux, selon le degré d'énergie de la chaux, aux mortiers de trois à quatre cents ans d'âge de certaines fondations, qu'on ne peut entamer qu'avec la mine. On a trop oublié dans les expériences qui ont eu pour objet la comparaison et le choix des alliages hydrauliques, ce que nous avons cependant proclamé d'une manière bien explicite dans nos premières publications; savoir: « que le triomphe du simple mortier à chaux hydraulique » et sable, se manifeste principalement dans les maçonne- » ries exposées à toutes les intempéries »; et telle est, en effet, alors la puissance de ce mortier qu'avec son secours nous ne balancerions point à construire en petite maçonnerie à blocages irréguliers, des piles de pont, des bajoyers d'écluse, et *à fortiori* toutes les parties moins exposées de nos grands édifices (1).

Recherches sur le cerveau;

PAR M. EDMOND FRÉMY.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences.)

Comme les physiologistes les plus distingués admettent que la chimie organique peut rendre maintenant de grands

(1) Nous avons été assez heureux jusqu'à présent, pour pouvoir joindre l'exemple au précepte. A ceux donc qui objecteraient que le mortier hydraulique fabriqué en grand sur l'atelier ne peut atteindre le degré de perfection du mortier pour ainsi dire *théorique* de laboratoire, nous citerons les maçonneries du pont suspendu d'Argentat, évidées en tous sens et élevées pyramidalement à 27 mètres au-dessus de l'étiage; maçonneries dans lesquelles il n'est entré que du schiste de petit échantillon, employé tel quel, tant en massifs qu'en parements. Il serait aujourd'hui de toute impossibilité de détruire ces maçonneries sans le secours de la poudre.

Digitized by Google

services à la physiologie animale, j'ai pensé qu'il serait intéressant de soumettre la matière cérébrale à un nouvel examen.

Il m'était impossible de traiter dans un seul mémoire tous les points qui se rattachent à cette grande question de physiologie. J'ai voulu seulement, dans ce premier travail, isoler les éléments qui constituent le cerveau, en débarrassant les principes immédiats des mélanges de différents corps, qui rendent leur purification et leur étude si difficile; j'ai essayé ensuite, en m'appuyant sur les propriétés des substances que l'on trouve dans le cerveau, de déterminer la véritable nature de la matière cérébrale.

Je réserve la partie analytique de ce travail pour un mémoire spécial; je démontrerai du reste qu'elle ne devient intéressante qu'autant qu'elle est accompagnée d'observations physiologiques exactes.

Les analyses que j'ai citées ont eu plutôt pour but d'appuyer les faits que j'ai avancés, que de faire connaître la composition des substances contenues dans le cerveau.

Je pense que les résultats que je vais présenter seront immédiatement applicables à la physiologie. Connaissant en effet la composition du cerveau et les propriétés des substances qu'il contient, les physiologistes pourront étudier séparément les différentes parties de la masse cérébrale, et reconnaître les modifications qu'elles éprouvent dans les maladies. En s'appuyant aussi sur les propriétés des corps que l'on retire du cerveau, ils iront rechercher la matière cérébrale dans les différentes parties du système nerveux, et pourront établir alors une relation positive entre le cerveau et les organes qui en dépendent.

Avant de faire connaître les résultats que j'ai obtenus, je passerai rapidement en revue les travaux qui ont été publiés sur le cerveau.

On sait que c'est à Vauquelin que l'on doit la découverte d'une matière grasse particulière contenant du phos-

Digitized by Google

phore; Fourcroy, John, Gmelin, Kuhn, ont publié des faits intéressants sur la composition de la matière cérébrale; et dans ces derniers temps M. Couerbe a fait paraître un travail étendu sur le même sujet. Ce chimiste a démontré d'abord que la matière nacrée qui avait été entrevue dans le cerveau était de la cholestérine. Cette découverte est d'un haut intérêt pour la physiologie.

M. Couerbe a retiré ensuite du cerveau de l'homme, quatre matières grasses qu'il a nommées *stéaroconote*, *céphalote*, *élencéphol* et *cérébrote*.

Sachant toutes les difficultés que l'on rencontre dans un travail de chimie animale, je suis le premier à reconnaître tout ce qu'il a fallu de soin et de patience pour isoler et examiner ces différentes matières. Mais comme je crois que les substances que M. Couerbe a étudiées ne peuvent être considérées comme des principes immédiats, je pense qu'il me sera permis de discuter avec une entière franchise quelques parties du mémoire de M. Couerbe. Je suis persuadé d'avance que ce chimiste comprendra qu'il est souvent utile d'examiner les questions de chimie animale sous des points de vue différents; car, loin de regarder la question comme résolue, il a lui-même engagé les chimistes à répéter ses expériences et à continuer ce qu'il avait commencé.

Je ferai connaître d'abord les raisons qui m'ont empêché de suivre le procédé d'analyse que M. Couerbe a donné.

Les observations que M. Thenard a présentées dans son Traité de Chimie, en parlant du travail de M. Couerbe, m'ont été souvent utiles; et les considérations si importantes que M. Chevreul a consignées dans ses *Recherches de Chimie organique* m'ont toujours servi de règle.

On sait que M. Couerbe ne s'est jamais servi que d'alcool et d'éther pour isoler et purifier les substances qui, d'après lui, constituent la masse cérébrale. Or, comme le

Digitized by Google

cerveau contient un mélange de substances qui paraissent se rapprocher des corps gras, qui par conséquent présentent des propriétés semblables, et qui se dissolvent les unes dans les autres, il est impossible d'admettre que l'éther et l'alcool puissent seuls en opérer une séparation complète. Quand M. Chevreul a isolé par l'éther et l'alcool les principes immédiats qui forment les corps gras, il a toujours eu le soin de les soumettre à l'épreuve décisive des dissolvants; c'est une précaution que M. Couerbe a négligée, car il ne la signale pas dans son Mémoire. Les propriétés physiques d'une substance organique peuvent souvent aussi nous donner quelque garantie sur sa pureté; en consultant le Mémoire de M. Couerbe, on voit que les corps qu'il a découverts sont visqueux, colorés, mous comme la cire; on sait que des principes immédiats ne se présentent pas en général sous cet aspect.

Je démontrerai dans la suite de ce Mémoire, que les matières grasses du cerveau présentent une analogie incontestable avec les savons, et qu'elles éprouvent comme eux une décomposition sous l'influence des dissolvants. Cette circonstance, qui paraît avoir échappé à M. Couerbe, prouve combien il est important dans de pareilles recherches de soumettre les principes que l'on isole par les dissolvants à l'action de quelques réactifs pour reconnaître leur véritable nature.

Personne n'ignore enfin que l'on emploie souvent l'analyse pour reconnaître la pureté d'une substance organique. Un principe immédiat préparé par des méthodes différentes doit présenter à l'analyse une composition invariable.

Or M. Couerbe a soumis à l'analyse les corps qu'il a retirés du cerveau; il a trouvé que leur composition était variable : c'était en quelque sorte constater leur impureté.

Ce n'est pas cependant la conclusion qu'il a tirée; il

Digitized by Google

a admis dans les substances grasses du cerveau une mobilité d'éléments dont il a en quelque sorte donné la loi en la rattachant à des considérations physiologiques; on sait qu'il a établi une relation entre l'intelligence d'un homme et la quantité de phosphore que contient son cerveau.

La singularité des résultats que je viens de citer, qui se trouvent en opposition avec les idées physiologiques et les principes de la chimie, m'a décidé à choisir un procédé d'analyse particulier, qui m'a conduit à des résultats que je vais exposer maintenant.

La masse cérébrale est formée, comme on le sait, par une matière albumineuse, contenant une grande quantité d'eau, et qui se trouve mélangée avec une matière grasse particulière.

En déterminant les proportions de ces différentes substances, on trouve que le cerveau de l'homme contient 7 parties d'albumine, 5 parties de matière grasse et 80 parties d'eau.

L'examen chimique de la partie albumineuse du cerveau ne présentait rien d'important; elle est en effet insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther. Il nous reste peu de moyens d'étudier un pareil corps; l'examen anatomique est le seul utile dans ce cas.

Tous mes soins se sont portés au contraire sur l'étude de la substance grasse que l'on peut extraire du cerveau par l'alcool ou l'éther. Mes recherches ont été faites sur le cerveau de différents animaux, mais surtout sur celui de l'homme.

Pour analyser un cerveau, on commence par le couper en petits fragments, on le traite à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant, en le laissant ensuite pendant quelques jours en contact avec ce liquide.

Cette opération a pour objet d'enlever au cerveau la grande quantité d'eau qu'il contient, et qui empêcherait

Digitized by Google

l'éther d'agir sur lui; si ce premier traitement a été bien fait, la partie albumineuse du cerveau doit être coagulée, elle a perdu son élasticité, et peut se laisser comprimer facilement; on la soumet alors à la presse, on la divise rapidèment dans un mortier, et on la traite par l'éther. Après avoir soumis le cerveau à l'action de l'alcool, on ne doit pas le laisser exposé à l'air; car alors l'alcool qu'il retient toujours s'affaiblirait, et la masse, devenue aqueuse, ne se laisserait plus épuiser par l'éther.

Le traitement éthéré doit être fait d'abord à froid et ensuite à chaud; les liqueurs qui en proviennent, soumises à la distillation, laissent un résidu visqueux, que je nommerai *produit éthéré*.

L'alcool laisse déposer en se refroidissant une substance blanche contenant du phosphore, qui a été découverte par Vauquelin; l'alcool ne retient en dissolution que des matières grasses, et présente ordinairement une réaction très-sensiblement acide qui est due à l'acide phosphorique dont j'expliquerai la présence dans la suite de ce Mémoire.

C'est dans le produit de l'évaporation de l'éther que M. Couerbe a trouvé la cholestérine, la matière blanche de Vauquelin, qu'il nomme cérébrote, et de plus trois substances grasses qu'il considère comme neutres et qu'il a nommées céphalote, stéaroconote et éléencéphol.

Les résultats que j'ai obtenus diffèrent en tous points de ceux que je viens de citer, car je n'ai vu dans les substances de M. Couerbe que des mélanges d'acides gras en combinaisons savonneuses.

Pour rendre l'exposition des faits plus facile, je commencerai par donner la composition du cerveau; je parlerai ensuite des propriétés des corps qui le constituent, et je comparerai enfin les résultats que je présente avec ceux qu'a donnés M. Couerbe.

Les principes immédiats que l'on peut retirer du cerveau, par l'alcool ou l'éther, sont :

Digitized by Google

1°. Une matière blanche que je nomme *acide cérébrique;*

2°. De la *cholestérine;*

3°. Un acide gras particulier que je nomme *oléophosphorique;*

4°. Des traces d'oléine, de margarine et d'acides gras.

Ces principes immédiats ne se trouvent pas toujours dans le cerveau à l'état isolé; c'est ainsi, par exemple, que l'acide cérébrique est souvent combiné à la soude ou au phosphate de chaux. L'acide oléophosphorique se trouve ordinairement à l'état de sel de soude.

En négligeant les substances grasses qui se trouvent dans les autres matières animales, on voit que le cerveau est caractérisé par la présence de la cholestérine et par deux acides gras particuliers. Cette composition est beaucoup plus simple que celle qui avait été admise par M. Couerbe.

Je vais faire connaître maintenant les propriétés des corps que l'on retire du cerveau.

Acide cérébrique.

Ce corps a été entrevu par Vauquelin, mais il ne l'a jamais obtenu à l'état pur; on se rappelle en effet que ce célèbre chimiste préparait la matière blanche en traitant le cerveau par l'alcool bouillant, et il regardait comme une substance pure le produit que l'alcool laissait déposer par le refroidissement. Or le cerveau contient de l'acide oléophosphorique, de la cholestérine, qui sont presque insolubles dans l'alcool froid et qui devaient se trouver dans la matière blanche deVauquelin; aussi cette substance était-elle toujours grasse et molle comme la cire, tandis que l'acide cérébrique est pulvérulent et cristallin.

M. Couerbe a obtenu l'acide cérébrique beaucoup plus pur queVauquelin, mais je ne pense pas que par les procédés qu'il a décrits dans son Mémoire, il ait pu préparer cet

Digitized by Google

acide dans un état de pureté absolue; car l'acide cérébrique est souvent combiné avec la soude ou le phosphate de chaux. En me plaçant dans les circonstances que M. Couerbe a indiquées, j'ai toujours obtenu un corps qui, brûlé avec du nitre, laissait un sel de chaux. J'ajouterai enfin que les caractères physiques de l'acide cérébrique sont différents de ceux que M. Couerbe a donnés à la cérébrote.

Pour extraire l'acide cérébrique, il faut reprendre la masse provenant de l'évaporation de l'éther, par une grande quantité d'éther; on précipite ainsi une substance blanche que l'on isole par la décantation, et qui, exposée à l'air, ne tarde pas à se transformer en une masse cireuse et grasse.

Ce précipité contient de l'acide cérébrique souvent combiné au phosphate de chaux ou à la soude, de l'acide oléophosphorique uni à la chaux ou à la soude, et de l'albumine du cerveau qui a été entraînée à la faveur des corps que je viens de citer.

On reprend le précipité par de l'alcool absolu bouillant que l'on a rendu légèrement acide par de l'acide sulfurique. Il reste alors en suspension des sulfates de chaux et de soude, mélangés à de l'albumine que l'on sépare par filtration; les acides cérébrique et oléophosphorique sont en dissolution et se déposent par le refroidissement. On lave l'acide cérébrique avec de l'éther froid qui ne le dissout pas et qui enlève l'acide oléophosphorique. On doit enfin faire dissoudre l'acide cérébrique dans de l'éther bouillant et le faire cristalliser plusieurs fois.

L'acide cérébrique ainsi purifié est blanc; il se présente sous l'aspect de petits grains cristallins, il est entièrement soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'éther froid, plus soluble dans l'éther bouillant. Il a la propriété remarquable de se gonfler comme l'amidon dans l'eau bouillante, mais il paraît insoluble dans ce

Digitized by Google

liquide. Il entre en fusion à une température élevée qui se rapproche beaucoup de celle à laquelle il se décompose.

Il brûle en répandant une odeur tout à fait caractéristique, laisse un charbon qui se brûle difficilement et qui est sensiblement acide. L'acide sulfurique le noircit, l'acide nitrique ne le décompose que très-lentement.

Cet acide, brûlé avec du nitre et du carbonate de potasse, ne donne jamais naissance à du sulfate de potasse, mais produit une quantité de phosphate que l'on peut déterminer. Ainsi donc ce corps ne contient pas de soufre : c'est ce qu'avait annoncé Vauquelin ; mais on sait que M. Couerbe avait trouvé du soufre dans la cérébrote ; cela tient à l'albumine que ce produit entraîne toujours.

L'acide cérébrique contient de l'azote ; on reconnaît sa présence en chauffant cet acide avec un excès de potasse. Il se dégage des quantités appréciables d'ammoniaque. Son analyse a été faite par les procédés ordinaires. J'ai dosé le phosphore à l'état de phosphate de baryte, en évitant la présence des carbonates, ou bien à l'état de phosphate de fer en suivant le procédé de M. Berthier.

Détermination du carbone et de l'hydrogène.

J'ai obtenu dans plusieurs analyses des nombres qui coïncident avec ceux que je vais citer :

M.....	0,523
Eau.....	0,500
Acide carbonique.....	1,280

Détermination de l'azote.

J'ai suivi le procédé ordinaire, et les différentes analyses que j'ai faites m'ont toujours donné de 2,3 à 2,5 pour 100 d'azote.

Digitized by Google

Détermination du phosphore.

Je citerai ici une détermination du phosphore qui a été faite en brûlant l'acide cérébrique avec un grand excès de nitre et de carbonate de potasse, en ayant la précaution de jeter le mélange par petites portions dans un creuset rouge pour éviter les projections.

Le produit de cette combustion a été repris par l'acide nitrique, neutralisé très-exactement par l'ammoniaque et neutralisé par un sel de baryte.

$0^{gr},697$ d'acide cérébrique ont donné 0,046 de phosphate de baryte qui représente 0,9 pour 100 de phosphore.

D'après les données que je viens de citer, on peut représenter la composition de l'acide cérébrique de la manière suivante :

C.....	66,7
H.....	10,6
Az.....	2,3
Ph.....	0,9
O.....	19,5
	100,0

J'ai pensé pendant longtemps que la quantité bien faible de phosphore que contient l'acide cérébrique était due à des petites proportions d'acide oléophosphorique, avec lequel il serait resté mélangé; mais après avoir soumis l'acide cérébrique à toutes les réactions qui auraient dû enlever ou détruire l'acide oléophosphorique, j'ai toujours trouvé du phosphore. L'acide cérébrique peut se combiner avec toutes les bases, et doit être considéré comme un véritable acide. Il diffère cependant des acides organiques ordinaires par son insolubilité dans l'eau, et par les autres propriétés physiques. Sa solubilité dans l'alcool et dans l'éther bouillant le rapprocherait des acides gras;

Digitized by Google

mais son point de fusion fort élevé, et l'action de l'eau qui l'hydrate, l'en éloignent beaucoup.

Quand on fait chauffer l'acide cérébrique avec des dissolutions étendues de potasse, de soude ou d'ammoniaque, il ne se dissout pas, mais il se combine avec ces différentes bases. On peut obtenir ces combinaisons en mettant une dissolution alcoolique d'acide cérébrique en contact avec les bases que je viens de nommer : il se forme immédiatement un précipité presque entièrement insoluble dans l'alcool, qui doit être considéré comme une combinaison de l'acide cérébrique avec la base employée.

La chaux, la baryte, la strontiane se combinent directement avec l'acide cérébrique, et lui font perdre la propriété de faire émulsion avec l'eau.

J'ai préparé une de ces combinaisons pour déterminer la capacité de saturation de l'acide cérébrique.

Pour obtenir le cérébrate de baryte, j'ai fait d'abord bouillir l'acide cérébrique avec l'eau pour l'hydrater; j'ai versé ensuite dans la liqueur un excès d'eau de baryte; j'ai maintenu la liqueur en ébullition pendant quelque temps, ayant le soin d'éviter la présence de l'acide carbonique : il s'est formé un précipité blanc floconneux insoluble, qui, desséché avec les précautions ordinaires, a présenté la composition suivante :

Sel.....	0,141
Baryte.....	0,011
Acide cérébrique.....	0,130

Ce qui donne 7,8 pour 100 de baryte.

Comme l'acide cérébrique a la propriété de se combiner avec toutes les bases, on doit le considérer comme un véritable acide; mais c'est un acide faible, et qui doit être placé entre les acides gras et les substances animales qui ont la propriété de se combiner avec les bases, comme l'albumine et la fibrine.

Digitized by Google

Acide oléophosphorique.

On a vu précédemment qu'en traitant le produit éthéré par l'éther, on précipitait de l'acide cérébrique ; il reste en dissolution une substance visqueuse qui contient l'acide oléophosphorique combiné souvent à la soude. Pour obtenir l'acide oléophosphorique on doit donc décomposer le sel de soude par un acide, et reprendre la masse par de l'alcool bouillant qui dissout et laisse précipiter par le refroidissement de l'acide oléophosphorique. Cet acide est toujours mélangé à de l'oléine que l'on enlève avec l'alcool anhydre, ou de la cholestérine dont on se débarrasse par l'alcool et l'éther, qui dissout plus facilement la cholestérine que l'acide oléophosphorique. Je dois dire ici qu'il m'a été impossible jusqu'à présent de préparer l'acide oléophosphorique entièrement pur ; il contient toujours des traces de cholestérine et d'acide cérébrique. La présence de ces deux derniers corps ne m'a pas empêché d'étudier les propriétés de l'acide oléophosphorique. Le genre de décomposition qu'il éprouve sous l'influence des agents chimiques et des dissolvants le rend un des principes les plus curieux de l'organisation animale.

L'acide oléophosphorique est ordinairement coloré en jaune comme l'oléine ; il est insoluble dans l'eau, et se gonfle un peu quand on le met dans l'eau bouillante. Il présente une consistance visqueuse.

Il est insoluble dans l'alcool froid, mais se dissout facilement dans l'alcool bouillant ; il est soluble dans l'éther.

Mis en contact avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, il donne immédiatement des combinaisons savonneuses qui reproduisent toutes les propriétés de la masse que l'on retire du cerveau par le traitement éthéré.

Il forme des combinaisons insolubles dans l'eau avec les autres bases. L'acide oléophosphorique brûle à l'air, laisse

Digitized by Google

un charbon fortement acide dans lequel on peut reconnaître la présence de l'acide phosphorique.

Dans les nombreuses analyses que j'ai faites de la matière cérébrale, j'avais reconnu que les substances grasses liquides que l'on retire du cerveau ne se présentaient pas toujours avec des propriétés constantes. Souvent elles étaient liquides comme de l'oléine, quelquefois au contraire elles se présentaient comme un corps visqueux; dans quelques cas cette matière grasse contenait du phosphore, dans d'autres elle n'en présentait pas la plus légère trace.

Ces difficultés m'ont arrêté pendant bien longtemps, et m'auraient empêché de publier les recherches que je fais connaître aujourd'hui, si je n'avais pas été assez heureux pour trouver leur explication dans une propriété bien singulière que présente l'acide oléophosphorique.

Quand on fait bouillir pendant longtemps l'acide oléophosphorique dans l'eau ou dans l'alcool, il perd peu à peu sa viscosité, et se transforme en une huile fluide qui doit être considérée comme l'oléine tout à fait pure. La liqueur présente une réaction fortement acide qui est due à l'acide phosphorique.

Cette décomposition, qui est longue et toujours incomplète quand on fait bouillir l'acide oléophosphorique dans de l'eau ou dans de l'alcool purs, devient très-rapide quand on rend la liqueur légèrement acide. Elle se détermine aussi à la température ordinaire, mais alors elle se fait lentement. Du reste, je me suis assuré que l'air n'intervient jamais dans cette décomposition.

On peut prouver, par bien des procédés, que l'acide oléophosphorique ne doit pas être regardé comme formé par un mélange d'oléine et d'acide phosphorique; j'en citerai un seul ici. On sait que l'oléine est soluble dans l'alcool absolu froid, tandis que l'acide oléophosphorique est entièrement insoluble. On peut donc reconnaître cette insolubilité avant d'essayer la décomposition de l'acide oléophos-

Digitized by Google

phorique par les dissolvants; mais après quelque temps d'ébullition dans de l'eau acidulée, on voit que l'acide oléophosphorique a changé de nature, et que l'alcool absolu peut dissoudre à froid la matière grasse qui s'est transformée en oléine. Cette nouvelle matière brûle sur une lame de platine sans laisser de résidu charbonneux, tandis que l'acide oléophosphorique donne toujours un charbon fortement acide.

On voit donc que l'acide oléophosphorique est un corps peu stable, qui, sous des influences faibles, se décompose en acide phosphorique et en oléine. Les substances animales en décomposition peuvent produire une transformation semblable; c'est ainsi que j'ai reconnu souvent qu'un cerveau frais contenait de l'acide oléophosphorique, tandis qu'un cerveau abandonné pendant quelque temps, et qui commençait à se décomposer, donnait beaucoup d'oléine et d'acide phosphorique libre.

On comprend maintenant cette mobilité d'éléments qui avait été signalée par M. Couerbe dans le corps gras du cerveau; elle est due à la décomposition incomplète qu'éprouve l'acide oléophosphorique sous l'influence des dissolvants auxquels on soumet la matière cérébrale.

Mais c'est ici le lieu de faire comprendre tout le parti que la physiologie peut tirer des recherches analytiques entreprises sur le cerveau.

Quand on considère les propriétés de l'acide oléophosphorique, il est impossible de ne pas croire que cet acide, en raison de sa décomposition si facile, soit destiné à jouer un rôle important dans l'organisation animale; il doit, dans bien des cas, se décomposer en oléine et en acide phosphorique, qui entre, comme on le sait, dans la composition des os.

Je crois qu'il sera bien curieux de reconnaître si l'acide oléophosphorique n'éprouve pas déjà dans le cerveau une modification semblable qui dépendrait de l'âge ou des maladies.

Digitized by Google

J'ai fait quelques analyses d'acide oléophosphorique, que je ne donnerai pas ici, car je crois qu'elles ont été exécutées sur des produits impurs. On a compris, par ce qui précède, toutes les difficultés que l'on rencontre dans la purification de l'acide éléophosphorique, qui est toujours mélangé à d'autres corps gras également solubles dans l'alcool et l'éther.

Je ne regarde pas l'analyse de cet acide comme impossible; mais comme l'acide oléophosphorique n'est pas un corps stable, et qu'il se décompose souvent dans l'organisation en acide phosphorique et en oléine, on comprendra que l'analyse chimique ne devient intéressante que lorsqu'elle est accompagnée de considérations physiologiques.

L'acide oléophosphorique se laisse attaquer facilement par l'acide nitrique fumant; il donne naissance à de l'acide phosphorique qui reste en dissolution, et à un acide gras qui surnage la liqueur.

En déterminant, par ce procédé, la quantité de phosphore contenue dans l'acide oléophosphorique, j'ai trouvé, dans plusieurs analyses, des quantités qui varient de 1,9 à 2 pour 100.

Les alcalis en excès transforment l'acide oléophosphorique en phosphates, en oléates, et en glycérine.

Il m'a été impossible, jusqu'à présent, de former un acide oléophosphorique en faisant réagir de l'acide phosphorique sur l'oléine. Cependant l'acide oléophosphorique se décompose si facilement et d'une manière si nette en oléine et en acide phosphorique, que l'on est tenté de regarder l'acide liquide du cerveau comme provenant de la combinaison de l'oléine et de l'acide phosphorique.

On sait du reste que l'acide sulfurique peut se combiner avec l'oléine, et former un acide qui n'est pas sans analogie avec l'acide oléophosphorique.

Pour donner de la valeur à cette hypothèse, je rappellerai ici que M. Chevreul, dans un article du *Dictionnaire*

Digitized by Google

des Sciences naturelles, a émis l'opinion que la matière grasse du cerveau pourrait être considérée comme provenant d'une combinaison d'oléine et d'acide phosphorique. Les expériences que je viens de décrire confirment en quelque sorte la prévision de M. Chevreul.

Après avoir reconnu le genre de décomposition que les dissolvants font éprouver à l'acide oléophosphorique, j'ai voulu soumettre l'acide cérébrique aux mêmes influences; j'espérais ainsi le transformer en acide phosphorique et en un corps gras solide; mais dans ce cas la décomposition aurait été complexe, car l'acide cérébrique contient de l'azote.

Tous mes essais ont été infructueux : l'acide cérébrique ne s'est décomposé qu'incomplétement et retenait toujours du phosphore.

Ne pouvant faire l'analyse élémentaire de l'acide oléophosphorique, j'ai voulu au moins déterminer la composition des produits auxquels il donne naissance. J'ai déjà parlé de l'acide phosphorique; je vais faire connaître maintenant l'oléine du cerveau.

Oléine du cerveau.

Tous les chimistes qui se sont occupés de l'analyse du cerveau ont reconnu dans la matière cérébrale la présence d'une huile, mais on ne l'a pas obtenue pure.

Le cerveau contient souvent de l'oléine isolée qui provient, à n'en pas douter, de la décomposition que l'acide oléophosphorique a éprouvée dans l'organisation. On peut obtenir l'oléine du cerveau en quantité considérable, en décomposant l'acide oléophosphorique par de l'alcool ou de l'eau acidulés.

On prépare, à cet effet, de l'acide oléophosphorique par le procédé que j'ai indiqué précédemment. On le fait bouillir ensuite avec de l'eau ou de l'alcool acidulés. La masse a perdu alors sa consistance sirupeuse, elle s'est transformée en une huile fluide. On la lave à plusieurs reprises, et on la traite

Digitized by Google

par de l'alcool absolu, qui dissout l'oléine et laisse l'acide cérébrique et la cholestérine, que l'acide oléophosphorique retient en dissolution.

En évaporant l'alcool, on obtient de l'oléine, qui se présente avec les propriétés suivantes.

Elle est fluide, grasse au toucher, colorée en jaune, brûlant avec une flamme blanche sans laisser de résidu charbonneux; soumise à l'analyse, elle a présenté les résultats suivants :

M.....	0,204
Eau.....	0,220
Acide carbonique.....	0,590

ou, en centièmes,

C.....	79,5
H.....	11,9
O.....	8,6
	100,0

En comparant ces résultats à ceux que M. Chevreul a obtenus en faisant l'analyse de l'oléine de la graisse humaine, on reconnaît qu'ils sont identiques.

L'oléine du cerveau se saponifie facilement sous l'influence des alcalis, et se transforme en oléate et en glycérine.

Avant de soumettre l'oléine à l'analyse, j'ai toujours eu le soin de la laver avec de l'alcool à 34° contenant de petites quantités de potasse, qui avait pour objet de dissoudre des traces d'acides oléique et margarique que l'oléine retient souvent. L'oléine que j'ai considérée comme pure, brûlait sans laisser de charbon acide, ce qui démontre qu'elle ne retenait pas d'acide oléophosphorique, et se laissait saponifier en produisant un savon entièrement soluble dans l'eau, ce qui prouvait l'absence de la cholestérine.

Digitized by Google

Cholestérine.

C'est à M. Couerbe que l'on doit la découverte de la cholestérine dans le cerveau. Ce chimiste a fait connaître les propriétés de cette substance, et il en a donné une analyse exacte. Je me contenterai de présenter ici un procédé qui permet de retirer du cerveau une quantité considérable de cholestérine, et qui pourrait même servir à doser cet élément, si cette détermination devenait un jour utile pour la physiologie. On commence par faire bouillir la masse éthérée avec de l'alcool rendu fortement alcalin par de la potasse. On produit ainsi du cérébrate de potasse, de l'oléate de potasse, du phosphate de potasse, de la glycérine et de la cholestérine. L'alcool laisse déposer par le refroidissement le cérébrate, le phosphate de potasse et la cholestérine; en traitant le dépôt par de l'éther froid, on enlève toute la cholestérine, que l'on purifie facilement par quelques cristallisations.

Acides gras contenus dans le cerveau.

Le cerveau contient des quantités appréciables d'acides gras; on peut le prouver en traitant le produit éthéré par de l'alcool à 34° alcalinisé par l'ammoniaque; on obtient alors dans la liqueur un sel ammoniacal qui, par sa décomposition, donne de l'acide oléique et de l'acide margarique. La quantité des acides gras contenus dans le cerveau est peu considérable; cependant j'ai pu en retirer assez pour bien caractériser l'acide oléique, et pour reconnaître l'acide margarique qui cristallise en belles écailles brillantes, et qui entre en fusion à 60°.

Il est une circonstance qui peut avoir une grande influence sur les proportions d'acides gras que contient le cerveau, et qui se rattache à un genre de réactions qui n'est pas sans intérêt pour la physiologie.

Digitized by Google

On sait que la matière cérébrale a la propriété de s'altérer très-rapidement, et qu'elle donne alors tous les signes de la putréfaction. J'ai déjà dit que dans cette circonstance l'acide oléophosphorique se trouvait décomposé en acide phosphorique et en oléine; mais cette décomposition ne s'arrête pas là, car en examinant des cerveaux qui avaient déjà éprouvé un commencement d'altération, j'ai toujours reconnu que la proportion d'acides gras que l'on pouvait en retirer était beaucoup plus forte dans ce cas que lorsqu'on opérait sur des cerveaux frais. La matière albumineuse, en se détruisant, a donc la propriété d'entraîner avec elle l'oléine, et de lui faire éprouver une véritable saponification.

Cette observation s'accorde du reste avec toutes celles qui ont été faites par M. Chevreul sur le gras de cadavre, et qui prouvent que lorsqu'une graisse a été mise en contact avec une substance animale en décomposition, elle se trouve toujours transformée en acides gras, qui sont combinés à la chaux ou à l'ammoniaque.

MM. Pelouze et Félix Boudet ont aussi démontré, dans ces derniers temps, que l'huile de palme contenait une espèce de ferment qui pouvait transformer cette huile en acides gras et en glycérine.

Je rappellerai ici un fait bien curieux que l'on doit à M. Félix Boudet, et qui prouve que le cerveau peut quelquefois contenir des quantités fort considérables d'acides gras. Ce chimiste, en examinant une concrétion qui s'était formée dans le cerveau d'un fœtus, a reconnu qu'elle contenait de l'acide margarique fondant à 60°.

Telle est la nature des principes immédiats que l'éther peut enlever au cerveau; on trouve cependant encore dans la masse éthérée une certaine proportion d'albumine du cerveau qui s'est trouvée entraînée à la faveur des corps gras dont je viens de parler. On peut l'isoler, en traitant le produit éthéré par de l'alcool anhydre acidulé, qui laisse l'albumine que l'on reconnaît à tous ses caractères,

Digitized by Google

et qui contient, comme on le sait, une forte proportion de soufre.

Après avoir étudié séparément les principes qui constituent le cerveau, il me sera facile maintenant de faire comprendre le procédé que j'ai employé pour reconnaître la véritable composition de la masse cérébrale.

En traitant d'abord le cerveau par l'alcool bouillant, on obtient un mélange d'acide cérébrique, d'acide oléophosphorique combiné à la chaux, et de cholestérine; on isole ces acides par les procédés que j'ai indiqués précédemment, et l'on reconnaît qu'ils sont souvent unis à la chaux, en les brûlant avec du nitre; le résidu repris par un acide présente les caractères des sels de chaux.

On prouve que la matière soluble dans l'éther contient des acides gras en la traitant par l'alcool légèrement alcalinisé qui dissout des acides oléique et margarique; on isole la cholestérine, en la faisant cristalliser dans l'éther; on obtient l'acide cérébrique en reprenant le produit éthéré par l'éther. On prouve enfin que les acides oléophosphorique et cérébrique sont combinés à la soude et à la chaux, en traitant la masse par un acide qui lui ôte la propriété de faire émulsion avec l'eau; la liqueur filtrée et évaporée laisse cristalliser un sel de chaux ou un sel de soude. La masse éthérée perd aussi sa viscosité quand elle est traitée par un sel métallique dont la base peut former un sel insoluble avec les acides cérébrique et oléophosphorique.

Je crois donc pouvoir conclure de toutes les expériences que j'ai faites sur le cerveau de l'homme, qu'il contient :

1°. De l'acide cérébrique, isolé ou combiné à la soude et au phosphate de chaux;

2°. De l'acide oléophosphorique libre et combiné à la soude;

3°. De l'oléine et de la margarine;

4°. De faibles proportions d'acides oléique et margarique;

Digitized by Google

5°. De la cholestérine;

6°. De l'eau et une matière albumineuse.

Je devais enfin, pour traiter la question d'une manière complète, me placer dans les circonstances que M. Couerbe a indiquées dans son Mémoire, pour préparer les produits qu'il a fait connaître et comparer ses résultats avec ceux que j'ai présentés.

J'ai d'abord préparé la cérébrote par le procédé que M. Couerbe a indiqué. J'ai obtenu un corps blanc, mais qui avait toujours la consistance de la cire et qui, calciné avec du nitre, laissait un résidu qui présentait les caractères des sels de chaux. La cérébrote doit être considérée comme formée par un mélange d'acide cérébrique retenant de petites quantités de cérébrate de chaux et d'albumine du cerveau. Quand on traite la crérébrote de M. Couerbe par de l'alcool absolu, acidulé par l'acide sulfurique, on forme un précipité d'albumine et de sulfate de chaux.

M. Couerbe dit, dans son Mémoire, que la cérébrote desséchée sur un feu doux devient friable et peut alors se réduire en poudre. Or il est évident, d'après ce caractère, que ce chimiste n'a pas obtenu l'acide cérébrique pur, qui est, comme je l'ai dit, blanc, pulvérulent, et se présente en petits grains cristallins.

M. Couerbe donne ensuite le nom de *céphalote* à une matière qui, d'après lui, et je cite ses expressions, est brune, visqueuse, peut s'étirer comme le caoutchouc, qui est insoluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther.

En préparant cette matière par le procédé qu'indique M. Couerbe, je n'ai jamais obtenu de substance présentant l'élasticité et l'aspect que M. Couerbe a trouvés à la céphalote. Mais comme je considère la céphalote comme formée par le mélange de plusieurs corps, on comprend que ses propriétés physiques ne peuvent être constantes.

En traitant la céphalote par de l'alcool acidulé on précipite des sulfates de soude et de chaux mélangés à de l'albu-

Digitized by Google

mine, on dissout de l'acide cérébrique et des traces d'acide oléophosphorique.

Je pense donc, d'après cette expérience, que la céphalote est un mélange de cérébrate de chaux ou de soude contenant des traces d'albumine et d'acide oléophosphorique.

En employant dans ces réactions l'alcool acidulé, je me suis bien gardé de mettre dans l'alcool un excès d'acide sulfurique qui aurait pu décomposer les substances que je voulais extraire. Je me suis toujours contenté d'ajouter une quantité d'acide suffisante pour décomposer les sels de chaux ou de soude.

En versant du reste dans une dissolution alcoolique d'acide cérébrique et d'acide oléophosphorique une goutte de soude, on obtient un précipité qui présente à peu de chose près tous les caractères de la céphalote.

La *stéaroconote* de M. Couerbe est une substance qui, d'après lui, se rapproche des corps gras. Elle a une couleur fauve, elle est insoluble dans l'éther, dans l'alcool et n'est pas fusible. J'avoue qu'il m'est impossible de trouver dans ce produit aucun des caractères des corps gras, car on admet en général qu'un corps gras est toujours fusible, et qu'il est soluble dans l'alcool ou l'éther.

J'ai reconnu que la stéaroconote de M. Couerbe était formée par la matière albumineuse du cerveau qui se trouvait mélangée à des traces de cérébate et d'oléophosphate de chaux ou de soude.

Quand on a traité la stéaroconote par de l'alcool acidulé, on obtient une matière brune, cornée, qui présente tous les caractères de l'albumine du cerveau et qui contient beaucoup de soufre.

Enfin M. Couerbe donne le nom d'*éléencéphol* à l'huile du cerveau. En examinant le procédé que donne M. Couerbe pour préparer cette huile, on reconnaît qu'il ne peut fournir une substance pure. M. Couerbe prend, en effet, un mélange d'éléencéphol et de cholestérine qu'il dissout dans

Digitized by Google

de l'éther; il laisse évaporer spontanément la liqueur, et, lorsqu'elle a laissé déposer l'éléencéphol et la cholestérine, il porte ce mélange sur un filtre et sépare ainsi la matière solide de la partie liquide qui est de l'éléencéphol. On comprend que l'éléencéphol doit contenir, dans ce cas, de l'oléine, de l'acide oléophosphorique, de l'acide cérébrique et de la cholestérine. J'ai retrouvé, en effet, des quantités sensibles de tous ces principes dans l'éléencéphol obtenue par le procédé de M. Couerbe.

Je dirai même ici que M. Guérin a bien voulu me donner de l'éléencéphol, préparée par M. Couerbe lui-même, qui avait tous les caractères d'un mélange des corps que je viens de nommer, et qui présentait une réaction fortement acide; j'ai isolé l'oléine qu'il contenait par l'alcool, l'acide oléophosphorique et la cholestérine par l'éther froid; il est resté de l'acide cérébrique combiné à des traces de chaux.

On sait que M. Couerbe a soumis l'éléencéphol à l'analyse, et qu'il a trouvé que cette matière était isomérique avec la céphalote ; il a pensé que cette isomérie pourrait servir à expliquer un phénomène physiologique très-important : c'est le ramollissement de la pulpe cérébrale. Les faits que j'ai exposés précédemment me dispensent, je crois, de discuter le résultat analytique donné par M. Couerbe. Je le cite ici, parce qu'il m'a donné l'occasion d'étudier avec quelque soin le phénomène du ramollissement du cerveau. J'ai reconnu que, dans ce cas, la matière grasse n'éprouvait d'autre altération que celle qui résulte de la décomposition que présente l'acide oléophosphorique, quand il est en contact avec une matière animale qui se détruit. J'ai vu que la modification que la masse cérébrale éprouve est due à une véritable putréfaction qui, en agissant sur la matière albumineuse, détruit sa consistance et l'altère profondément.

Mes recherches ont porté jusqu'à présent, comme on l'a vu, sur la matière cérébrale prise dans son ensemble : je devais agir ainsi, car la complication des produits qui consti-

Digitized by Google

tuent le cerveau me forçait d'opérer sur une masse considérable pour obtenir des résultats positifs. J'ai voulu cependant examiner séparément les différentes parties du cerveau, pour tâcher de reconnaître leur composition.

C'est ainsi qu'en analysant la partie blanche et la partie grise du cerveau, j'ai toujours reconnu que les substances grasses se trouvaient presque entièrement dans la partie blanche, et que la partie grise n'en contenait que des traces.

Quand on a retiré de la partie blanche les substances grasses qu'elle contient, on trouve un résidu qui, au point de vue chimique, présente la plus grande analogie avec la partie grise.

Il serait je pense d'un haut intérêt pour la physiologie et l'anatomie, d'examiner au microscope la partie blanche du cerveau débarrassée des substances grasses qu'elle contient. Peut-être alors arriverait-on à reconnaître que les parties blanches et grises du cerveau ont la même organisation, et qu'elles ne diffèrent que par les corps gras qui, en venant se répandre dans la substance blanche, ont formé les zones blanches qui caractérisent quelques parties du cerveau. Ce résultat curieux serait d'accord avec toutes les observations chimiques que j'ai faites.

J'ai examiné aussi les cerveaux de quelques animaux, ceux de chien, de mouton, de bœuf, etc.

Il est résulté de mes analyses, que l'on trouve dans le cerveau des animaux les substances qui existent dans le cerveau de l'homme; mais les proportions semblent être variables: c'est ainsi que pour une même quantité de substance grasse extraite par l'éther, j'ai trouvé beaucoup plus de cholestérine dans le cerveau de l'homme que dans le cerveau du chien.

Les analyses nombreuses que j'ai exécutées sur les cerveaux à différents âges, ne m'ont donné jusqu'à présent aucun résultat positif.

J'ai voulu rechercher la présence des substances cérébrales dans quelques parties de l'organisation animale.

Digitized by Google

Je rappellerai d'abord ici que M. Chevreul a trouvé dans le sang des substances grasses que l'on rencontre dans le cerveau. On sait aussi que la présence de la cholestérine dans le sang a été signalée par M. Félix Boudet.

Comme le foie peut secréter dans certaines maladies des quantités considérables de cholestérine, j'ai pensé qu'il serait important de rechercher dans cet organe la présence des acides oléophosphorique et cérébrique.

Or, en traitant le foie par l'éther et l'alcool, j'ai pu en retirer des quantités de graisses cérébrales.

Ce résultat m'a paru curieux; peut-être suffira-t-il pour faire admettre par les physiologistes une relation entre le cerveau et le foie.

J'ai rencontré, comme on devait s'y attendre, une proportion assez forte de matière cérébrale dans la moelle épinière : ce résultat avait été annoncé par Vauquelin.

J'ai trouvé enfin dans certains nerfs, des quantités très-appréciables de substance cérébrale. Il sera bien curieux de soumettre à l'analyse toutes les parties du système nerveux, pour décider si l'examen chimique peut faire reconnaître les nerfs qui sont sous l'influence du cerveau.

Il m'est impossible d'indiquer ici toutes les applications physiologiques qui découlent de l'analyse du cerveau; mais en remerciant M. Magendie, qui m'a fourni les matériaux anatomiques qui m'étaient utiles pour faire mon travail, je rappellerai qu'il a bien voulu me promettre d'examiner les questions physiologiques qui se rattachent au sujet que j'ai essayé de traiter dans le Mémoire.

Enfin, pour résumer les faits que je viens de faire connaître, et pour répondre à certaines assertions que M. Couerbe a cru devoir avancer dans ces derniers temps, je me contenterai de rappeler qu'il y a déjà longtemps, j'avais annoncé que la matière cérébrale présentait une composition beaucoup plus simple que celle qui avait été admise par M. Couerbe, que les substances grasses qu'elle contenait

Digitized by Google

étaient caractérisées par la présence de la cholestérine et de deux acides gras particuliers, et c'est précisément ce que j'ai essayé de démontrer dans ce travail.

Extrait des dernières recherches faites en Allemagne sur la composition des corps gras.

Sur la composition et les produits de la distillation de l'acide stéarique;

PAR JOS. REDTENBACHER.

Depuis les recherches de M. Chevreul, aucune analyse nouvelle n'avait été publiée sur l'acide stéarique; aussi toutes les recherches postérieures faites sur les corps gras se sont-elles fondées sur ces premiers résultats.

Depuis la publication de ce grand travail, les procédés d'analyse ayant fait des progrès considérables, M. Redtenbacher s'est livré à l'examen analytique de cet acide et des produits qui en dérivent, en employant les nouvelles méthodes qui sont mises en usage aujourd'hui.

Le premier point qu'il s'agissait d'examiner, dit M. Redtenbacher, c'était la composition de l'acide stéarique qui, quoique le mieux étudié, laissait des incertitudes sur les produits de sa distillation et devait en tout cas former le point de départ de toutes les recherches.

Pour étudier les produits de cette distillation je me suis servi, dit-il, d'un acide provenant de la fabrique de M. Merck de Darmstadt. Il avait été extrait de la graisse de bœuf, il possédait une parfaite blancheur, était cristallisé, fusible à 56° et exempt de cire; je lui fis subir sept à huit cristallisations dans l'alcool jusqu'à ce qu'enfin l'acide précipité par l'évaporation de la dissolution alcoolique mélangé

Digitized by Google

d'eau, dissous dans la potasse et reprécipité par l'acide chlorhydrique, présentât un point de fusion fixe à 70°.

Je commençai par soumettre à l'analyse le produit ainsi obtenu, afin de m'assurer s'il était parfaitement identique avec celui de M. Chevreul. Les nombres que j'obtins pour le carbone furent constamment au-dessous de ceux de M. Chevreul, les nombres obtenus pour l'hydrogène leur furent un peu supérieurs.

La formule que je fus conduit à déduire de sept analyses faites au moyen de l'oxyde de cuivre et en employant toutes les précautions convenables, est la suivante :

$$C^{68}H^{132}O^{5} + 2H^{2}O.$$

Afin de contrôler ces résultats, j'entrepris l'analyse du stéarate d'argent. Ce sel fut obtenu en précipitant une solution alcoolique de stéarate de soude par une dissolution d'argent; il se présentait sous la forme d'un précipité blanc fort volumineux, léger et surnageant le liquide.

La moyenne déduite de plusieurs combustions de ce sel a donné pour $2^{gr},165$ de stéarate d'argent $0^{gr},619$ d'argent métallique, c'est-à-dire 28,62 pour 100 d'argent ou 30,73 pour 100 d'oxyde d'argent; l'atome de l'acide pèse, d'après cela, 6543.

De plus, par la combustion de ce sel avec l'oxyde de cuivre, j'obtins des nombres qui conduisent à la formule

$$C^{68}H^{132}O^{5}, 2AgO.$$

L'acide anhydre est donc

$$C^{68}H^{132}O^{5}.$$

L'hydrate contient alors 2 atomes d'eau qui se trouvent remplacés dans les sels par 2 atomes d'oxyde métallique. La parfaite concordance des nombres obtenus dans toutes mes combustions, soit avec l'oxyde de cuivre seul, soit avec l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène sur des pro-

Digitized by Google

duits de préparations différentes, et particulièrement la détermination rigoureuse au moyen du sel d'argent, ont dû lever toute espèce de doute sur l'exactitude de mes résultats, quand même je n'aurais pas réussi à préparer d'autres combinaisons; du reste, le sel d'argent était le plus propre à fournir des résultats exacts, en raison du poids atomique élevé de la base.

J'ai préparé le sel de plomb en précipitant, par une dissolution alcoolique de stéarate de soude, une solution de sel de Saturne mélangé d'acide acétique. La calcination de ce sel et sa combustion avec l'oxyde de cuivre m'ont donné des nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^{68}H^{133}O^{5},\ 2PbO.$$

Éther stéarique. J'ai préparé ce produit en faisant passer jusqu'à saturation un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution d'acide stéarique dans l'alcool absolu. J'ai chauffé ensuite légèrement le liquide et je l'ai agité avec de l'eau chaude jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique en fût éloigné.

J'obtins ainsi un produit incolore, transparent, cristallin, fondant vers 30°, d'une odeur à peine sensible, et se décomposant par la distillation. En faisant bouillir cet éther avec de la potasse et décomposant le savon ainsi formé par l'acide chlorhydrique, il s'en sépara de l'alcool et de l'acide stéarique qui avait conservé son point de fusion. Ce composé, soumis à l'analyse, m'a fourni des résultats qui, traduits en centièmes, donnent

Carbone.....	77,17
Hydrogène.....	12,84
Oxygène.....	9,99
	100,00

Ces rapports correspondent à une combinaison dans laquelle 1 atome d'eau de l'hydrate d'acide stéarique se trouve

Digitized by Google

remplacé par 1 atome d'oxyde d'éthyle, et qui a pour formule

$$C^{68}H^{132}O^{5} + C^{4}H^{10}O + H^{2}O.$$

Le calcul donne en effet des nombres qui s'accordent bien avec ceux qu'on a déduits de l'expérience. Ainsi l'on a

72 atomes de carbone.....	5503,3	77,49
144 atomes d'hydrogène.....	898,5	12,65
7 atomes d'oxygène.....	700,0	9,86
	7101,8	100,00

J'ai vainement essayé de préparer l'éther

$$St + 2AeO$$

indiqué par M. Lassaigne : je crois qu'il n'existe pas d'éther stéarique neutre, et que l'on peut obtenir seulement le composé précédent

$$St + AeO + H^{2}O,$$

ou bien le composé

$$\begin{cases} St + AeO + H^{2}O \\ St + 2H^{2}O \end{cases}$$

analogue aux combinaisons de l'acide tartrique, et de l'acide phosphorique, c'est-à-dire aux combinaisons des acides polybasiques.

Or, ces nombres correspondent à une combinaison curieuse qui serait analogue à la stéarine, et dans laquelle le glycéryle serait remplacé par l'éthyle :

$$2St\,AeO + 3H^{2}O.$$

Cette formule conduirait aux résultats numériques suivants

C^{140}	10700,9	77,27
H^{280}	1747,1	12,62
O^{14}.....	1400,0	10,11
	13848,0	100,00

Digitized by Google

qui s'accordent parfaitement, comme on le voit, avec ceux déduits de l'analyse.

Stéarate de soude. — J'ai préparé le stéarate de soude en faisant bouillir l'acide stéarique hydraté avec un excès de carbonate de soude, exprimant et desséchant le produit. Dissous dans l'alcool, filtré, décomposé par l'eau, évaporé et séché au bain-marie, ce sel, soumis à l'analyse, m'a donné des résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^{68}H^{133}O^{5}, 2NaO.$$

Distillation sèche de l'acide stéarique. — M. Chevreul avait admis, dans ses recherches sur les corps gras, que l'acide stéarique distillait sans altération, et cela parce que le produit distillé présentait le même point de fusion que l'acide employé. M. Chevreul a décrit cette distillation de la manière la plus complète; rien ne lui est échappé, pas même le dégagement si faible d'acide carbonique et d'eau. J'observai des phénomènes entièrement analogues. Le produit distillé, bouilli avec de l'eau, communiqua une réaction légèrement acide sans déposer d'acide sébacique par le refroidissement.

Une combustion de cet acide, stéarique distillé n'a pas donné les mêmes résultats que l'acide non distillé; l'hydrogène différait d'un demi p. 100 sans qu'il y ait eu aucune perte.

Le sel d'argent de cet acide préparé de la même manière que celui de l'acide stéarique pur, me fournit des nombres entièrement différents; l'hydrate de cet acide se trouvait avoir la composition suivante :

$$C^{30}H^{60}O^{4}.$$

Ces résultats n'étaient susceptibles d'aucune interprétation; il n'y avait plus de doute, l'acide stéarique avait été modifié par la distillation. Si j'ai rapporté ces dernières analyses,

Digitized by Google

c'était afin de faire voir comment j'avais été conduit à trouver les véritables produits de la distillation de cet acide.

Si l'on épuise le sel de soude préparé avec l'acide distillé et bien desséché par l'éther dans lequel il est presque insoluble, la solution laisse déposer, par le refroidissement, une substance blanche, cristalline, ressemblant à la paraffine, ainsi qu'une huile douce d'une odeur empyreumatique. Le sel de soude ainsi purifié étant décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit un acide dont le point de fusion était placé entre 60 et 61°. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, son point de fusion n'avait pas changé : toutes ses propriétés s'accordaient avec celles de l'acide margarique.

La combustion de cet acide, exécutée au moyen de l'oxyde de cuivre, m'a donné des résultats qui, ramenés en centièmes, sont :

	Analyse.		Atomes.	Calcul.
Carbone.....	76,00	34	2598,8	75,92
Hydrogène....	12,57	68	424,3	12,39
Oxygène.....	11,42	4	400,0	11,69
	100,00		3423,1	100,00

Or c'est là exactement la formule qui représente la composition de l'acide margarique.

La combustion du sel d'argent au moyen de l'oxyde de cuivre, et la calcination du même sel, m'ont conduit à la formule

$$C^{34}\,H^{66}\,O^{3},\,Ag\,O,$$

ce qui est la composition du margarate d'argent.

Ainsi, l'on voit que l'acide stéarique se convertit par la distillation sèche en acide margarique.

Afin de connaître les produits qui se forment simultanément dans cette réaction, j'ai distillé une nouvelle quantité de cet acide, et, après avoir formé un sel de soude, je l'ai décomposé par le chlorure de calcium, le sel de soude se

Digitized by Google

gonflant trop quand on le traite par l'éther. Ce véhicule bouillant retira du sel de chaux les deux substances dont j'ai fait mention plus haut; par le refroidissement de la solution la substance solide cristallisa. Au moyen de plusieurs cristallisations dans l'éther, cette substance se présenta sous la forme de paillettes cristallines blanches, nacrées, diaphanes, et fondant vers 77°.

Distillé avec de la chaux, l'acide stéarique donna un produit identique à celui que je viens de décrire et pour les propriétés, et pour la composition.

Si l'on considère ce produit comme un corps particulier, et qu'on en calcule la formule en y admettant 1 atome d'oxygène, on obtient

$$C^{68}\,H^{66}\,O.$$

Ce corps serait alors égal à

1 atome de margarone.....	$C^{33}\,H^{66}\,O$
+ hydrogène carboné polymérique du gaz oléfiant	$C^{12}\,H^{24}$

Les résultats ainsi obtenus rendent l'existence de la stéarone fort douteuse, car ce corps devrait se former au moyen de l'acide stéarique par simple soustraction d'acide carbonique. Or l'acide stéarique, en se transformant en acide margarique par la distillation sèche, se dédouble en deux nouvelles combinaisons, et il est peu probable que cette décomposition et la formation de la stéarone puissent avoir lieu simultanément.

En soumettant à l'évaporation l'éther duquel la margarone s'est séparée, on obtient une huile empyreumatique souillée par une grande quantité de cette matière. Par une distillation convenablement conduite, les premiers produits peuvent être obtenus à peu près exempts de margarone. Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné une composition en centièmes identique à celle du gaz oléfiant.

Digitized by Google

Tels sont, en résumé, les produits qui se forment par la distillation de l'acide stéarique. Ainsi ce dernier se scinde par l'action de la chaleur en acide margarique hydraté, margarone, eau, acide carbonique et hydrogène carboné.

Ces résultats expliquent pourquoi le produit de la distillation de l'acide stéarique en a conservé le point de fusion, bien que l'acide margarique fonde à 60°, car ce produit se trouve mêlé à de la margarone dont le point de fusion est à 77°.

L'action qui s'opère dans la distillation sèche de l'acide stéarique est conforme aux décompositions ordinaires opérées par le feu. L'acide bibasique est dédoublé; il en résulte de l'eau et un acide unibasique qui, se décomposant à son tour, donne de l'acide carbonique et de la margarone; enfin il se forme un hydrogène carboné, dernier produit qui se présente à la fin des distillations des matières organiques. On peut formuler la réaction de la manière suivante :

6 atomes d'acide margarique hydraté.	$C^{204}\ H^{408}\ O^{24}$
1 atome d'eau.....	$H^{8}\ O$
Margarone.....	$C^{33}\ H^{66}\ O$
1 atome d'acide carbonique.....	$C\ O^{2}$
Hydrogène carboné polymérique.....	$C^{34}\ H^{68}$
4 atomes d'acide stéarique hydraté...	$C^{272}\ H^{544}\ O^{28}$

L'analyse de la margarone démontre d'une manière positive qu'il renferme moins d'oxygène que l'acide d'où il dérive. Cependant, si l'on considère seulement dans ce corps le rapport du carbone à l'hydrogène, on remarque qu'il est le même que dans l'acide.

Par l'analyse on ne parvient à connaître numériquement que les quantités relatives des principes d'une combinaison; les résultats trouvés n'acquièrent quelque valeur qu'autant qu'on les exprime par une idée théorique.

L'acide stéarique renferme le même nombre d'atomes

Digitized by Google

que l'acide hyposulfurique; or on sait que ce dernier se décompose sous l'influence de la chaleur, de telle manière que son oxygène se scinde et donne naissance à deux produits renfermant chacun une partie du radical; il se produit ainsi un degré inférieur et un degré supérieur d'oxydation.

Par l'action de la chaleur l'acide stéarique donne ainsi naissance à de l'acide margarique qui, pour le même poids atomique, contient plus d'oxygène que lui. La formation d'un oxyde inférieur, à même radical, peut bien être la conséquence de cette scission de l'oxygène.

Si l'on examine les analyses contenues dans ce Mémoire, on voit que les acides stéarique et margarique renferment la même proportion de carbone et d'hydrogène, de telle sorte que le dernier acide étant représenté par $C^{34}H^{66}+3O$, le premier pourra s'exprimer par $2(C^{34}H^{66})+5O$.

En exprimant ce radical, qu'on pourrait appeler margaryle, par R, on aurait :

Acide margarique = R + 3O acide margarylique;
Acide stéarique = 2R + 5O acide hypomargarylique.

L'existence de ce radical acquiert encore plus de vraisemblance, si l'on songe que l'un de ces acides peut être converti dans l'autre par l'action de la chaleur. En considérant la margarone sous le même point de vue, on peut la représenter comme le premier oxyde du même radical $C^{34}H^{66}O = R + O$. Cette formule s'applique également bien aux résultats analytiques trouvés par M. Bussy.

La distillation sèche de l'acide stéarique s'explique d'après cela d'une manière non moins simple, car l'acide stéarique contient les éléments de l'acide margarique et de cette margarone.

3 atomes d'acide margarique hydraté...	$C^{102}H^{204}O^{12}$
Margarone.....	$C^{34}H^{66}O$
Eau.....	$H^{2}O$
2 atomes d'acide stéarique hydraté	$C^{136}H^{272}O^{14}$

Digitized by Google

La décomposition de l'acide margarique, avec ou sans mélange de chaux, peut également s'expliquer

Margarone	$C^{34}H^{66}O$
2 atomes d'acide carbonique.....	$C^{2}O^{4}$
1 atome d'eau.....	$H^{2}O$
Hydrogène carboné polymérique	$C^{32}H^{64}$
	$C^{68}H^{132}O^{6}$

L'existence d'un radical commun dans les deux acides les plus répandus, jette de nouvelles lumières sur la théorie des composés organiques.

L'acide stéarique peut être encore transformé en acide margarique sous l'influence de l'acide nitrique ou d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique.

Recherches sur l'acide margarique;

PAR M. FR. VARRENTRAPP.

Nous avons vu dans le Mémoire de M. Redtenbacher que l'acide stéarique se transformait par la distillation en acide margarique et en des produits secondaires. M. Varrentrapp s'est occupé de la distillation de différents corps gras tels que la graisse de bœuf, la graisse de porc, l'huile d'olives et l'acide oléique brut. Il a opéré toutes ses distillations dans des cornues de verre à feu nu, afin de pouvoir régler convenablement la température. Au commencement de l'opération, dit-il, il faut chauffer rapidement, afin de chasser l'humidité qui se trouve mélangée à la matière et qui occasionne des soubresauts qui peuvent déterminer la rupture des vases. Dès que la matière présente une ébullition régulière, on modère le feu.

Les produits de la distillation se condensent bien dans le récipient; en employant un appareil de Wolf, on peut

Digitized by Google

recueillir en outre un hydrogène carboné, ainsi que ce corps dont l'odeur est si désagréable ; en même temps que ce dernier se dégage, il se développe de l'hydrogène carboné gazeux et de l'acide carbonique. Le produit de la distillation de la graisse de bœuf avait presque la même consistance que la graisse non distillée ; celui qu'on avait retiré de la graisse de porc s'était solidifié davantage : l'huile d'olive et l'acide oléique donnent des produits onctueux, surtout lorsque la distillation a été conduite avec lenteur.

Le produit brut fut exprimé, afin de séparer autant que possible la matière liquide. Le résidu fut repris par l'alcool dans lequel on lui fit subir plusieurs cristallisations, après quoi le produit fut saponifié ; la dissolution filtrée et limpide de ce savon fut enfin précipitée par l'acide chlorhydrique.

Le produit ainsi obtenu et soumis à une nouvelle distillation était pour toutes les graisses parfaitement blanc et cristallin ; cependant son point de fusion était placé entre 55 et 56°. Je le redissolvis de nouveau dans l'alcool, et je le redistillai après l'avoir saponifié ; le point de fusion n'en fut pas changé, et je demeurai convaincu que la température indiquée était réellement le point de fusion de l'acide margarique obtenu par la distillation sèche.

Plusieurs analyses faites sur des acides préparés avec différents corps gras ont donné des résultats assez concordants ; d'où il suit que les acides distillés avec les différents corps gras sont identiques : je puis donc, dès ors, me dispenser dans la suite d'indiquer chaque fois les matières premières dont j'ai fait usage.

Afin de déterminer le poids atomique de mon acide, j'en fis fondre un poids déterminé dans un petit tube fermé avec un grand excès d'oxyde de plomb. L'eau ainsi expulsée fut déterminée par la perte de poids du mélange.

Deux opérations de cette nature m'ont donné les résultats suivants :

Digitized by Google

I. 0gr,970 ont perdu 0gr,032 d'eau = 3,29 p. 100;
II. 1 ,239 ont perdu 0, 041 d'eau = 3,30 p. 100.

D'après cela, le poids atomique de l'acide hydraté est égal à 3522 — 3513.

Je préparai, avec beaucoup de soin, le sel de soude; la combustion de ce sel me conduisit pour le poids atomique de l'acide au nombre 3700.

Le sel d'argent devant me fournir des résultats d'une plus grande exactitude, je précipitai la dissolution alcoolique du sel de soude par une dissolution alcoolique de nitrate d'argent. Une autre portion de sel d'argent fut préparée en dissolvant de l'acide margarique dans de l'alcool chargé d'ammoniaque, et en précipitant le savon ammoniacal par une solution acoolique de nitrate d'argent.

La moyenne des déterminations obtenues par la calcination du margarate d'argent préparé par ces deux moyens donne pour poids atomique de l'acide anhydre le nombre 3340, et pour l'acide hydraté 3453.

Ces nombres sont en désaccord avec ceux que l'on a obtenus en faisant fondre l'acide hydraté avec l'oxyde de plomb. La quantité de carbone trouvée dans le sel d'argent ne s'accorde pas avec celle que présente l'hydrate libre et qui s'est trouvée constante dans plusieurs analyses.

La préparation du sel de chaux me permit enfin de débrouiller ces différences. En traitant ce sel par l'alcool, ou mieux encore par l'éther, je pus en extraire deux substances, dont l'une était liquide et l'autre cristallisable. Toutes deux étaient plus carbonées et moins oxygénées que l'acide et ne se combinaient pas avec les bases.

Cette circonstance expliquait facilement l'excès de carbone trouvé dans l'acide libre; le sel d'argent en était exempt, ayant été précipité d'une dissolution alcoolique où la petite quantité de ces matières étrangères était demeurée dissoute.

Digitized by Google

En conséquence, je saponifiai l'acide obtenu par distillation avec un excès de carbonate de soude, et j'y ajoutai du chlorure de calcium jusqu'à ce que le précipité cessât de se former; la présence du carbonate dont ce dernier se trouve souillé, facilite beaucoup le traitement par l'éther. Ce véhicule dissout alors les matières carbonées dont nous avons parlé plus haut.

Le sel de chaux, ainsi purifié, fut décomposé par l'acide chlorhydrique; l'acide que j'obtins fondait exactement à 60°.

La formule que je déduisis des analyses de cet acide, ainsi que de celles du margarate d'argent, est, pour l'acide hydraté,

$$C^{34}H^{66}O^3 + H^2O,$$

et pour le margarate d'argent,

$$C^{34}H^{66}O^3 + AgO,$$

nombres qui s'accordent aussi bien que possible avec les résultats trouvés.

J'ai préparé le sel de plomb en précipitant une dissolution alcoolique de sel de soude par une dissolution d'acétate de plomb acidifié avec une petite quantité d'acide acétique; sans cette précaution, il se précipite toujours une quantité variable de sel basique. Soumis à l'analyse, ce sel m'a donné des nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^{34}H^{66}O^3, PbO.$$

Le margarate de soude fut préparé au moyen d'une lessive caustique et concentrée, car c'est ainsi qu'on réussit le mieux à obtenir une combinaison parfaitement neutre. Il est très-soluble dans l'alcool; dissous dans beaucoup d'eau, ce sel se décompose et donne un sel acide qui se précipite à l'état cristallin, et un sel basique qui reste en dissolution.

Digitized by Google

L'analyse du sel neutre me conduisit à la formule

$$C^{34}H^{66}O^3,\ NaO.$$

Je préparai le sel de baryte en précipitant une solution de sel de soude dans de l'alcool étendu par une solution aqueuse de chlorure de baryum. La formule de ce sel se représente par

$$C^{34}H^{66}O^3,\ BaO.$$

Si on laisse le sel de plomb neutre pendant plusieurs jours en digestion avec de l'acétate de plomb basique, à une douce chaleur, le précipité, de léger et volumineux qu'il était d'abord, devient grenu et ne peut plus être fondu sans se décomposer. Ce nouveau précipité renferme de l'acétate de plomb combiné avec du margarate de la même base.

La quantité d'acide acétique contenue dans ce sel, quoique étant très-faible, pouvait aisément être mise en évidence, en distillant le sel avec de l'acide sulfurique et de l'alcool étendu. De cette manière on obtient un liquide qui sentait fortement l'éther acétique.

Les nombres trouvés par l'analyse conduisent à une formule assez compliquée, savoir,

$$2\,(C^{34}H^{66}O^3,\ PbO) + C^4H^6O^3,\ 6PbO,$$

composition qui s'accorde assez bien avec l'expérience.

Enfin j'ai préparé le margarate d'oxyde d'éthyle, décrit par M. Laurent, en saturant par du gaz hydrochlorique une dissolution alcoolique d'acide margarique; avant même que la majeure partie de l'alcool soit saturée de gaz, l'éther margarique se sépare à l'état d'une huile légère.

Comme, d'après M. Laurent, les éthers gras ne sont pas décomposés par les alcalis en dissolution dans l'eau, j'ai agité le produit avec une dissolution de carbonate de soude, et ensuite, à plusieurs reprises, avec de l'eau bouillante, afin de saponifier et de dissoudre l'acide qui était encore

Digitized by Google

resté dans l'éther. En opérant de cette manière, je ne pus parvenir à obtenir un produit d'une composition constante; j'ai moins bien réussi encore en essayant de le distiller. En effet, l'éther se décompose déjà au-dessous de 200°, et il distille alors un liquide alcoolique qui se charge de plus en plus d'acide.

Pour en faire l'analyse je me suis servi de l'éther qui n'avait été traité que par l'eau bouillante, pour enlever l'acide chlorhydrique. Les résultats que j'obtins s'accordent fort bien avec la formule suivante :

$$C^{34}H^{66}O^{3},\ C^{4}H^{10}O.$$

Margarone. — J'ai également préparé la margarone, d'après le procédé de M. Bussy, afin de voir si sa composition s'accordait avec la formule de l'acide margarique obtenu par la distillation. A cet effet, j'ai distillé un mélange de 1 partie d'acide margarique et de $\frac{1}{4}$ de partie de chaux récemment calcinée, jusqu'à ce que les produits passassent colorés. J'ai fait bouillir la margarone ainsi obtenue avec une dissolution alcaline, afin de saponifier l'acide qui avait passé au commencement de la distillation, et je l'ai dissoute ensuite à plusieurs reprises dans l'éther, afin de la débarrasser d'un corps liquide qui l'accompagne toujours et qui la dissout en grande quantité. Si l'on emploie plus de chaux que d'après la proportion indiquée, on n'obtient qu'un produit liquide, d'où l'on ne parvient pas à extraire de margarone.

Lorsqu'on distille la margarone, elle passe en partie sans altération, en partie elle se détruit. Il reste un dépôt charbonneux dans la cornue, et le produit distillé se trouve souillé d'un corps liquide dont on peut le débarrasser par des cristallisations réitérées dans l'éther.

Brûlée avec l'oxyde de cuivre, cette substance a fourni des résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^{33}H^{66}O.$$

Digitized by Google

Je n'ai pas examiné le corps liquide qui se produit dans le préparation de la margarone, ne sachant pas comment la purifier de cette dernière.

On a vu que l'acide margarique pur, soumis à la distillation sèche, se décompose en petite quantité, en donnant naissance à de l'acide carbonique et à une matière cristalline qui, comme l'indiquent les analyses, est identique avec la margarone. Ce produit est d'un blanc éclatant, nacré, fusible à 76°, et reste diaphane après la solidification. Purifié à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'éther, il m'a donné des résultats qui coïncident avec ceux que m'a donnés la margarone obtenue par la distillation de l'acide margarique en présence de la chaux.

D'après tous les faits observés, il résulte que l'acide margarique, produit par la distillation, ne présente pas la composition que M. Chevreul assigne, suivant ses analyses, à l'acide extrait de la graisse humaine.

Les conclusions auxquelles je suis arrivé se trouvent également appuyées par le mode de formation de l'acide margarique au moyen de la distillation de l'acide stéarique, tel qu'il a été exposé dans le Mémoire précédent. La composition qui, jusqu'à présent, avait été attribuée à l'acide margarique, n'est donc plus guère admissible.

Afin d'acquérir des preuves plus positives, j'ai examiné l'acide margarique extrait de la graisse humaine. A cet effet j'ai saponifié cette graisse, et, après avoir enlevé par expression la majeure partie de l'acide oléique, j'ai fait subir à l'acide margarique plusieurs cristallisations dans l'alcool, jusqu'à ce que son point de fusion fût à 60°.

Quatre analyses exécutées sur ce produit m'ont conduit à des résultats identiques à ceux que m'avait fourni l'analyse de l'acide obtenu par distillation.

L'examen des sels de soude et d'argent n'a fait que confirmer ces premiers résultats.

J'ai examiné pareillement l'acide margarique extrait de

Digitized by Google

l'huile d'olives, qui avait été préparé avec beaucoup de soin par M. Meyer. Cet acide présentait toutes les propriétés des acides que j'ai préparés moi-même, soit par la saponification de la graisse humaine, soit au moyen de la distillation de l'acide stéarique et des autres corps gras.

La formule de l'acide margarique anhydre est donc

$$C^{34}H^{66}O^3,$$

et par suite, pour l'acide cristallisé,

$$C^{34}H^{66}O^3 + H^2O.$$

Si l'on distille l'acide margarique seul, une petite portion seulement se décompose; on peut donc se rendre compte ainsi de la présence de l'acide margarique dans tous les produits de la distillation des corps gras. La composition que j'ai trouvée pour l'acide distillé s'accorde parfaitement avec celle de l'acide extrait, soit de la graisse humaine, soit de l'huile d'olives. On ne peut donc plus douter de l'identité de ces divers produits.

Recherches sur l'acide oléique;

PAR M. FR. VARRENTRAPP.

Bien que l'acide oléique soit un des acides gras les plus importants, c'est certainement celui de tous qui a été le moins étudié. M. Chevreul, et plus tard M. Laurent, sont les deux seuls qui s'en soient occupés.

M. Chevreul, dans son Traité sur les corps gras, émet quelques doutes sur l'acide examiné par lui, cet acide pouvant, dit-il, contenir encore quelques traces d'acide margarique.

M. Laurent a publié plus récemment des recherches sur l'acide oléique, et il attribue à cet acide une com-

Digitized by Google

position bien différente de celle qui avait été adoptée par M. Chevreul. Mais l'acide que ce chimiste a employé avait été préalablement soumis à la distillation; or par ce moyen on ne saurait le débarrasser de l'acide margarique, et en outre cet acide se décompose par l'action de la chaleur, ainsi que je le ferai voir dans le cours de ce Mémoire.

Je résolus donc d'entreprendre de nouvelles recherches sur cet acide. On trouvera dans ce Mémoire les résultats que m'a fournis l'acide oléique extrait de l'huile d'amandes et de la graisse de bœuf, ainsi que l'étude des produits de sa décomposition.

J'avais songé à retirer l'acide oléique des huiles siccatives qui, pour la plupart, ne renferment que très-peu de margarine; mais ces huiles contiennent un acide tout différent, de sorte qu'on ne peut s'en servir dans sa préparation. Parmi les huiles non siccatives, celle qui m'a paru de l'emploi le plus convenable est l'huile d'amandes, qui ne contient que fort peu de magarine.

L'huile d'amandes a été saponifiée par la potasse et le savon décomposé par l'acide chlorhydrique étendu. J'ai fait digérer avec de l'oxyde de plomb l'acide mis en liberté pendant plusieurs heures à une température de 100°. Le mélange de margarate et d'oléate de plomb qui en résulte est alors repris par l'éther qui dissout seulement ce dernier sel, tandis qu'on obtient pour résidu le margarate accompagné d'oléate de plomb basique.

L'oléate de plomb dissous dans l'éther a été agité avec son volume d'eau aiguisée par une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour transformer tout le plomb en chlorure. L'acide oléique se sépare immédiatement, et vient surnager le liquide en dissolution dans l'éther, tandis que le chlorure de plomb se dépose rapidement dans la solution aqueuse.

La dissolution éthérée étant filtrée et évaporée au bain-

Digitized by Google

marie, l'acide se présente sous la forme d'un liquide jaune clair, huileux, possédant toute les propriétés que lui assigne M. Chevreul dans son Traité sur les corps gras. C'est le plus altérable des acides gras ; l'acide sulfurique concentré le brunit immédiatement, le gaz chlorhydrique se comporte de la même manière au bout de quelque temps ; l'acide étendu réagit de la même manière à la longue.

Dans la préparation que je viens d'indiquer il n'est pas nécessaire, en combinant les acides gras avec l'oxyde de plomb, d'employer exactement la quantité qui serait nécessaire pour les saturer ; car tout l'acide margarique se combine le premier avec l'oxyde de plomb, et l'éther dissout mieux l'oléate avec excès d'acide que l'oléate neutre.

J'ai soumis au même traitement de l'acide oléique brut retiré de la graisse de bœuf. Il présentait une couleur brune foncée et n'avait que fort peu perdu de cette teinte après sa digestion avec de l'alcool et du charbon animal. Par le procédé suivant il est facile d'en préparer un acide qui ne soit que légèrement coloré.

La majeure partie de l'acide stéarique ayant été séparée par le refroidissement à 0°, le reste est séparé par l'oxyde de plomb et le traitement à l'éther. L'acide est mis en liberté au moyen de l'acide chlorhydrique, puis saponifié de nouveau. On sépare ensuite par le sel marin le savon de sa dissolution limpide, on le redissout de nouveau et l'on réitère le traitement par le sel marin tant que la solution saline se trouve colorée. Il y a avantage à mêler le sel marin avec une petite quantité de carbonate alcalin, qui enlève encore plus facilement la matière colorante. De cette manière on obtient un savon parfaitement blanc qui, décomposé par l'acide tartrique, fournit un acide presque incolore. L'emploi de l'acide tartrique est ici préférable à celui de l'acide chlorhydrique, qui, quoique très-étendu, finit par altérer l'acide oléique par une ébullition prolongée ; et en outre en ce que le savon de soude n'est pas

Digitized by Google

insoluble dans le tartrate de soude comme dans le chlorhydrate, de sorte qu'il ne se forme pas, comme cela a lieu avec l'acide chlorhydrique, de l'oléate acide qui ne se décompose plus que par une ébullition prolongée.

Préparé par ces deux méthodes, l'acide oléique fut soumis à l'analyse. Les nombres que j'obtins me conduisirent à adopter pour l'acide hydraté la formule suivante :

$$C^{44}H^{80}O^{5} = C^{44}H^{78}O^{4} + H^{2}O.$$

Afin de contrôler cette composition, j'ai préparé l'oléate d'argent en décomposant par le nitrate d'argent le sel de soude cristallisé deux fois dans l'alcool. On obtient alors un précipité blanc fort volumineux, qui n'est pas entièrement insoluble dans l'eau et l'alcool, mais que l'on peut cependant bien laver à l'eau froide. Dans l'eau tiède ce précipité perd son aspect volumineux, s'agglomère et se réduit, si l'on chauffe davantage, en une masse emplastique. Lorsqu'on essaye de dessécher ce sel, soit à chaud en employant une température inférieure à 100°, soit dans le vide sec, il se transforme en une masse molle qu'on peut facilement pétrir entre les doigts. De plus cette masse ne perd son eau que très-difficilement et brunit au contact de la lumière.

Ce sel s'altérant plus ou moins, je n'ai pu réussir à obtenir des résultats constants dans la détermination du poids atomique.

En conséquence, j'ai préparé l'oléate de baryte en décomposant une solution du sel de soude par le chlorure de barium. On obtient ainsi un précipité d'un beau blanc, léger, fort volumineux et s'agglutinant facilement dans l'eau tiède. Après avoir été fondu au bain-marie et privé de toute l'eau qu'il renferme, ce composé se présente sous la forme d'une masse jaunâtre transparente, cassante à froid, visqueuse à chaud, qui attire l'humidité de l'air en se ramollissant et devenant opaque.

Digitized by Google

J'ai encore préparé ce sel, soit en décomposant l'oléate d'ammoniaque retenant un excès d'ammoniaque par le chlorure de baryum ; soit en faisant bouillir de l'acide oléique avec de l'eau de baryte.

Ce sel étant soumis à l'analyse, m'a donné des résultats qui conduisent à la formule suivante :

$$C^{44}H^{78}O^{4}, BaO.$$

L'acide supposé anhydre se représente donc par la formule,

$$C^{44}H^{78}O^{4}.$$

Les oxydes métalliques peuvent déplacer dans l'hydrate un équivalent d'eau ; l'acide oléique est donc un acide monobasique.

Éther oléique. — J'ai préparé ce produit en dissolvant une partie d'acide oléique dans environ 3 parties d'alcool, et y faisant passer un courant rapide de gaz chlorhydrique. Le mélange s'échauffe et l'éthérification s'effectue immédiatement. Au bout de quelques minutes tout l'éther oléique se sépare du liquide alcoolique bien avant que l'alcool soit retiré du gaz acide, dont il faut éviter un excès qui pourrait altérer le produit.

L'éther ainsi préparé, séparé du liquide alcoolique, a été agité avec de l'alcool ordinaire, qui dissout son volume d'acide oléique et ne dissout que fort peu d'éther oléique. On enlève ensuite l'alcool dont il pourrait être souillé en l'agitant avec de l'eau ; il est ensuite décanté et séché sur du chlorure de calcium. Ce liquide ainsi préparé est limpide, peu coloré ; sa densité est intermédiaire entre celle de l'alcool et celle de l'eau. Soumis à l'analyse, il m'a donné des nombres qui s'accordent avec la formule suivante :

$$C^{48}H^{88}O^{5} = C^{44}H^{78}O^{4}, C^{4}H^{10}O.$$

Ce composé s'altère par la distillation ; il fournit dans ces

Digitized by Google

circonstances de l'alcool et un carbure d'hydrogène, et laisse un résidu charbonneux.

Dans les deux mémoires précédents on a fait connaître la manière dont se comportent les acides stéarique et margarique quand on les soumet à la distillation ; je vais dire ici quelques mots sur la distillation de l'acide oléique.

En distillant l'acide oélique, on obtient, outre une grande quantité de gaz permanents qui se dégagent, d'une manière uniforme, pendant toute la durée de l'opération, un produit liquide réfractant fortement la lumière, et qui dépose par refroidissement une matière cristallisée en fines aiguilles.

Si l'on pousse l'opération jusqu'à ce que le fond de la cornue soit porté au rouge, on obtient un résidu considérable de charbon.

Le gaz se compose d'acide carbonique et de carbure d'hydrogène.

Le produit condensé contient une grande quantité d'un hydrogène carboné liquide, mélangé d'un peu d'acide oléique non altéré et contenant en outre un acide cristallin, l'acide sébacique. Ce dernier produit, étant très-soluble dans l'eau bouillante, peut être séparé des autres produits à l'aide de ce liquide. Par le refroidissement, il se dépose presque entièrement à l'état de cristaux qui présentent beaucoup de ressemblance avec l'acide benzoïque. La formation de l'acide sébacique, par la distillation de l'acide oléique, fournit un excellent moyen de reconnaître de petites quantités de ce dernier dans les corps gras.

Pour séparer l'hydrogène carboné de l'acide oléique, on ne peut avoir recours au traitement des oléates par l'éther, comme dans le cas de l'acide margarique ou de l'acide stéarique, car ces sels y sont bien plus solubles que l'hydrogène carboné. Le meilleur procédé consiste à distiller le mélange à plusieurs reprises avec de l'eau, en ayant soin de renouveler celle qui s'évapore, jusqu'à ce que cet hydro-

Digitized by Google

gène carboné se soit entièrement volatilisé. L'opération réussit toujours très-bien si on la prolonge convenablement.

J'ai analysé le produit ainsi obtenu : je ne saurais affirmer si la faible proportion d'oxygène que j'y ai trouvée doit être attribuée à la présence d'un corps analogue à la margarone. Du reste, il est à observer que la quantité de carbone trouvée par l'expérience est à celle de l'hydrogène sensiblement dans le même rapport que dans le gaz oléfiant.

Cet hydrogène carboné distille sans laisser de charbon; on ne peut cependant le considérer comme un produit unique, car son point d'ébullition varie beaucoup et s'élève de 160° à 280°, et même au-dessus.

La formation de ces différents produits peut s'interpréter par les formules suivantes :

1 atome d'acide sébacique hydraté...	$C^{10}H^{18}O^{4}$
3 atomes d'acide carbonique	$C^{3}O^{6}$
Hydrogène carboné	$C^{74}H^{142}$
4 atomes de carbone.....	C^{4}
2 atomes d'acide oléique hydraté.....	$C^{88}H^{160}O^{10}$

La manière dont se comporte l'acide oléique à la distillation nous explique pourquoi les produits de la distillation des corps gras, tels que la graisse de porc et l'huile d'olives, contenant, outre la margarine, et la stéarine de l'oléine, présentent plus de consistance que les matières premières; cela tient à ce que l'acide margarique est fort peu soluble dans l'hydrogène carboné qui se produit par la distillation, tandis que la margarine est très-soluble dans l'oléine.

Décomposition de l'acide oléique et de l'acide élaïdique par la potasse.

Dans ces derniers temps, MM. Dumas et Stas ont, par un travail fort remarquable, attiré l'attention des chimistes

Digitized by Google

sur l'action que la potasse en fusion exerce sur les matières organiques. Leurs recherches ont jeté de vives lumières sur la constitution intime d'un grand nombre de combinaisons.

J'ai soumis les acides oléique et élaïdique à l'action du même agent; voici les résultats auxquels je suis arrivé :

J'ai chauffé de l'acide oléique dans une capsule d'argent, avec un léger excès de potasse caustique et quelques gouttes d'eau, de manière à le saponifier; j'y ai ensuite ajouté une quantité de potasse double de la quantité d'acide oléique employée, et j'ai chauffé doucement le tout, en agitant continuellement et faisant fondre la potasse. Si l'on opère convenablement, la masse ne noircit guère, et ne prend qu'une teinte jaune brunâtre. Dès que le mélange se trouve porté à la température de la potasse fondante, il se manifeste un dégagement d'hydrogène qu'il est facile de reconnaître à la flamme peu lumineuse qu'il produit en brûlant. Une fois que ce gaz s'est développé, l'opération est terminée; on enlève rapidement le feu, et l'on jette la masse encore chaude dans de l'eau qui dissout une grande partie de la potasse libre. Lorsqu'on emploie peu d'eau, la lessive est tellement concentrée que le savon produit surnage sans se dissoudre. Au moyen du sel marin, on sépare le sel de potasse de sa dissolution dans l'eau, et l'on répète cette opération jusqu'à ce que la petite quantité de matière colorante qui s'est produite dans certaines parties par un trop grand échauffement, se soit dissoute dans ce liquide.

Au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, on sépare l'acide gras du savon ainsi purifié. Cet acide n'est pas liquide comme celui qui lui a donné naissance; par le refroidissement il se concrète en formant des couches cristallines. L'acide brut, cristallisé une seule fois dans l'alcool, fondait à 56°; après plusieurs dissolutions dans ce véhicule, il fondait à 62°, point qui demeurait constant après de nouveaux traitements par l'alcool.

Digitized by Google

L'acide élaïdique, soumis au même traitement, a produit un acide entièrement identique.

J'ai soumis à l'analyse l'acide cristallisé, et j'ai obtenu des résultats qui conduisent à la formule suivante :

$$C^{32}H^{64}O^{4}.$$

J'ai préparé le sel d'argent en mélangeant la dissolution alcoolique du sel de soude purifié avec du nitrate d'argent; on obtient ainsi un précipité blanc fort léger et d'un aspect gélatineux, lorsque l'on a opéré à froid; à chaud ce précipité est grenu et plus facile à laver. Lorsqu'il est humide, il faut le préserver du contact de la lumière; une fois qu'il est sec, cet agent ne l'altère pas sensiblement,

La calcination de ce sel, ainsi que sa combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, m'ont conduit à la formule

$$C^{32}H^{60}O^{3}, AgO;$$

d'où il suit que la formule de l'acide cristallisé doit être

$$C^{32}H^{60}O^{3} + H^{2}O \text{ (*)}.$$

L'analyse du sel de baryte s'accorde parfaitement avec ces résultats.

J'ai ensuite neutralisé par l'acide sulfurique une certaine portion du liquide contenant l'excès de potasse, ainsi que les substances solubles dans l'eau qui ont pu se former en même temps que l'acide dont nous venons de parler. Il ne s'est dégagé qu'une quantité insignifiante d'acide carbonique et qu'on ne peut par conséquent considérer comme un produit de la réaction. En sursaturant le liquide par l'acide sulfurique, j'ai observé une odeur très-prononcée d'a-

(*) Les propriétés et la composition de cet acide s'accordent entièrement avec celles de l'acide éthalique que MM. Dumas et Stas ont obtenu par la réaction de la potasse hydratée sur l'éthal.

Digitized by Google

cide acétique, et par la distillation j'ai obtenu une quantité assez considérable de vinaigre bien concentré.

Une autre portion du liquide fut neutralisée par de l'acide chlorhydrique et mélangée avec une solution de chlorure de calcium; il se forma un précipité ayant tous les caractères de l'oxalate de chaux. L'acide oxalique ainsi obtenu se trouvait en quantité très-faible, de sorte qu'il convient mieux de le considérer comme un produit secondaire formé par l'action ultérieure de la potasse à une température plus élevée.

La formation de la grande quantité d'acide acétique par l'action de la potasse sur l'acide oléique et l'acide élaïdique s'explique d'une manière simple. En effet

1 atome d'acide oléique.....	$C^{44}H^{78}O^{4}$
1 atome du nouvel acide.....	$C^{32}H^{60}O^{3}$
Il reste.....	$C^{12}H^{18}O$

En supposant que la potasse cède 8 atomes d'oxygène, cela fait ensemble 3 atomes d'acide acétique.

Avec l'acide élaïdique la potasse céderait 7 atomes d'oxygène, et l'on aurait :

1 atome d'acide élaïdique.....	$C^{72}H^{132}O^{5}$ $+ O^{7}$
2 atomes du nouvel acide.....	$C^{64}H^{120}O^{6}$
Il reste.....	$C^{8}H^{12}O^{6}$

C'est-à-dire 2 atomes d'acide acétique anhydre.

La simplicité de ces réactions vient fournir un nouvel appui en faveur de la formule que j'ai admise pour l'acide oléique, et de celle établie par M. Meyer pour l'acide élaïdique.

Malheureusement je ne suis pas encore parvenu à examiner le corps rouge qui se forme outre l'acide élaïdique par l'action de l'acide hyponitrique sur l'acide oléique. Il ne m'est guère possible d'expliquer de quelle manière cet acide

Digitized by Google

prend naissance. Il paraît cependant qu'en réagissant sur l'acide oléique, l'acide hyponitrique le décompose en deux corps, dont l'un est l'acide élaïdique. En déduisant de

2 atomes d'acide oléique.....	$C^{68}H^{130}O^{10}$
les éléments de 1 at. d'acide élaïdique.	$C^{72}H^{136}O^{7}$
On a le corps.....	$C^{16}H^{24}O^{3}$

qui se combine peut-être avec l'acide hyponitrique et forme ce corps rouge fort soluble dans l'alcool et l'éther, et même assez soluble dans l'eau. L'examen de ce corps rouge éclaircira probablement le mode d'action de l'acide hyponitrique sur l'acide oléique. La petite quantité d'acide hyponitrique, nécessaire pour opérer cette transformation, n'infirmerait en aucune façon notre hypothèse, si l'on songe à la grande différence qui existe entre le poids de 2 atomes d'acide oléique et de 1 atome d'acide hyponitrique. La quantité de ce dernier doit donc nécessairement être bien inférieure à celle de l'acide gras.

Recherches sur l'acide élaïdique;

PAR M. MEYER.

M. Poutet, pharmacien distingué de Marseille, fit voir, il y a plusieurs années, que l'huile d'olives se solidifie par son contact avec le deutonitrate de mercure, et, partant de ce fait, fonda un procédé pour reconnaître les falsifications de l'huile d'olives par d'autres huiles.

Plus tard, MM. Lescallier et Boudet démontrèrent qu'il existe d'autres huiles susceptibles d'éprouver une semblable transformation par l'action du deutonitrate de mercure; il fallut dès-lors renoncer à ce mode d'essai.

En approfondissant cette question, M. Boudet démontra que la solidification de cette huile ne doit être attribuée ni

Digitized by Google

à l'acide nitrique, ni à l'oxyde de mercure, mais bien à l'acide hyponitrique dont le nitrate de mercure est ordinairement chargé ; et il fit voir d'autre part que le deutonitrate exempt de cet acide ne solidifie les huiles en aucune manière. Le même savant reconnut à cette occasion la formation d'un corps particulier, auquel il donna le nom d'élaïdine, et que l'on peut considérer comme une combinaison d'un acide nouveau avec la glycérine. Il s'assura que les huiles grasses seules se concrètent par l'acide hyponitrique, tandis que les huiles siccatives n'en éprouvent aucune altération.

Dans ces derniers temps, M. Laurent reprit l'examen de l'acide élaïdique, et en publia l'analyse.

Il avait préparé cet acide en suivant le procédé de M. Boudet, et l'avait purifié en séparant l'acide margarique à l'état de bimargarate de soude, et faisant cristalliser à plusieurs reprises l'acide élaïdique dans l'alcool jusqu'à ce qu'il fondît à 42°. L'analyse de cet acide le conduisit à la formule suivante :

$$C^{70}H^{136}O^{8}.$$

En en déduisant les éléments de 2 atomes d'eau, on obtient pour l'acide anhydre la composition

$$C^{70}H^{132}O^{6}.$$

Dans un travail postérieur sur les éthers des acides gras, M. Laurent trouva que l'atome de l'acide élaïdique était de moitié trop grand, et qu'il fallait le dédoubler, de sorte que l'acide anhydre devenait

$$C^{35}H^{66}O^{3}.$$

A l'occasion de recherches étendues sur les corps gras, faites au laboratoire de M. Liebig, je repris l'étude de cet acide.

Pour le préparer, j'ai suivi le procédé indiqué par

Digitized by Google

M. Boudet, en mettant de l'huile d'olives très-pure en contact avec du deutonitrate de mercure, et exprimant la masse solidifiée entre des doubles de papier joseph. Je la purifiai ainsi d'une petite quantité d'une huile liquide qui y adhérait.

La substance ainsi obtenue présente une teinte jaune due à la présence d'une matière huileuse particulière; M. Boudet enlevait celle-ci au moyen de l'alcool et par des expressions réitérées. Ce procédé ne m'a pas bien réussi; je lui ai substitué le suivant. En chauffant l'élaïdine impure avec de l'éther, ce dissolvant s'empare d'une grande quantité de cette substance en prenant une belle teinte rouge; il se sépare en même temps une poudre grise composée de mercure métallique que j'ai enlevé par la filtration.

La solution éthérée refroidie à o°, a déposé une matière blanche cristalline d'un aspect mamelonné. Lavée à plusieurs reprises avec de l'éther froid, celle-ci devenait parfaitement semblable à la stéarine pure, que l'on obtient en épuisant la graisse de bœuf par l'éther.

Les eaux-mères incristallisables se sont divisées, après quelque temps de repos, en deux couches, dont l'une, plus légère et éthérée, était moins colorée, et dont l'autre, moins fluide, avait une teinte d'un rouge foncé. Je les ai séparées à l'aide d'une pipette; le liquide plus léger a laissé par l'évaporation une petite quantité d'élaïdine impure. Le liquide oléagineux et plus pesant a d'abord été chauffé au bain-marie jusqu'à disparition complète de l'odeur éthérée, puis exposé à quelques degrés au-dessous de o°. Au bout de quelques heures, il a déposé des cristaux d'élaïdine, que j'ai séparés de la partie liquide en les exprimant entre des doubles de papier à filtre.

Le liquide qui coulait de la presse était transparent et de couleur rouge. Par un nouveau traitement avec le deutonitrate de mercure, il s'est concrété au bout de quelque

Digitized by Google

temps; mais cette solidification n'était pas aussi complète que dans l'huile d'olives soumise au même traitement : traitée à chaud par l'éther, la masse solidifiée a déposé une matière blanche cristalline; le liquide surnageant était trouble, et ne s'est pas éclairci par des filtrations répétées.

J'ai également essayé de préparer l'élaïdine en faisant passer dans l'huile d'olives des vapeurs nitreuses dégagées par un mélange de fécule et d'acide nitrique. La solidification s'effectue par ce moyen d'une manière plus rapide; mais il faut bien se garder d'employer un excès d'acide, car, au lieu d'un produit concret, on obtient une masse un peu moins fluide que l'huile, et qui ne se solidifie plus.

L'élaïdine préparée par l'un ou l'autre de ces procédés est essentiellement identique; à l'état pur, elle est parfaitement blanche, se dissout dans l'éther en toute proportion et est presque insoluble dans l'alcool. Les alcalis la saponifient sans la jaunir. Elle fond à 32°.

Soumise à l'analyse, cette substance m'a donné des nombres qui ne conduisent à aucune formule rationnelle, ce qu'on comprendra facilement, cette substance étant, ainsi que je m'en suis assuré, un mélange en proportions variables d'élaïdate, de margarate et peut-être aussi d'oléate de glycérine, mélange dont on ne peut pas séparer la margarine.

Soumise à la distillation, l'élaïdine donne cette substance d'une odeur si suffocante, l'acroléine de Berzelius, ainsi que de l'acide élaïdique, des carbures d'hydrogène, et probablement aussi de l'acide sébacique. Cependant la formation de ce dernier pourrait être révoquée en doute, attendu que je n'ai pu l'obtenir à l'état cristallisé; toutefois l'eau bouillante qui avait servi à épuiser le produit distillé donnait, avec les sels de plomb et de mercure, des précipités qui ressemblaient à ceux que fournit l'acide sébacique pur.

Par l'ébullition avec les alcalis l'élaïdine se décompose en glycérine, margarate et élaïdate alcalin. Si l'on décompose

Digitized by Google

à chaud par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendus le savon ainsi obtenu, le mélange d'acides margarique et élaïdique se sépare sous forme d'une huile qui vient nager à la surface et qui se concrète et cristallise par le refroidissement. Le point de fusion de l'acide impur ainsi obtenu est de 38°,5.

En faisant cristalliser à plusieurs reprises l'acide élaïdique dans l'alcool, et en éloignant chaque fois les portions qui cristallisaient les premières (l'acide margarique étant moins soluble que l'acide élaïdique), il m'a été impossible d'obtenir un acide dont le point de fusion fût à 44° comme l'indique M. Boudet; je l'ai trouvé constamment à 42°, et il restait le même pour toutes les cristallisations. J'en ai conclu que cet acide était pur, puisqu'il possédait identiquement le point de fusion de l'acide analysé par M. Laurent.

Partant de cette idée, j'ai préparé le sel d'argent par double décomposition. Le précipité fut recueilli sur un filtre et préservé du contact de la lumière pendant les lavages à l'aide d'un papier noir; il fut ensuite desséché au bain-marie.

Deux combustions de ce sel me conduisirent aux nombres suivants pour le poids atomique de l'acide : 3327 — 3316,7. Bien que ces déterminations soient parfaitement d'accord, le sel sur lequel elles avaient été faites a donné par la combustion des résultats qu'il était impossible de faire coïncider ni avec la composition de l'acide libre, ni avec la composition trouvée par M. Laurent, quoique ces résultats coïncidassent très-bien entre eux.

Il est donc évident que l'acide obtenu par le procédé indiqué n'est pas une substance pure. J'eus donc recours à un autre mode de préparation et je fis passer de l'acide hyponitrique dans de l'acide oléique. Le liquide s'est coloré fort peu et, après y avoir fait passer le gaz pendant cinq minutes, j'ai entouré le vase d'eau froide. Au bout d'une demi-heure, l'acide oléique était complétement so-

Digitized by Google

lidifié et cristallisé en grandes lamelles. J'ai traité la masse à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, afin d'enlever tout l'acide nitrique entraîné par le courant de gaz ou formé par la réaction de ce dernier. L'eau a pris une teinte jaune clair; sa saveur était légèrement acide. Saturée par l'ammoniaque avec beaucoup de soin, elle a donné un précipité jaune avec l'acétate de plomb et un léger précipité blanc avec le protonitrate de mercure.

L'acide séparé de l'eau fut dissous dans son poids environ d'alcool et abandonné au repos. Le lendemain le liquide était traversé en tous sens par de belles tables nacrées. Séparés par filtration de l'eau-mère rougeâtre et redissous dans l'alcool, ces cristaux ont été obtenus à l'état de parfaite blancheur.

Dans le cours de mes recherches, j'ai continuellement fait usage de l'acide oléique purifié par le procédé de M. Varrentrapp, et j'ai préparé l'acide élaïdique en y faisant passer des vapeurs nitreuses. L'acide élaïdique obtenu a été dissous dans l'alcool et abandonné à la cristallisation.

Préparé par cette méthode, l'acide élaïdique fond entre 44 et 45°; il se dissout avec facilité dans l'alcool, et se dépose d'une solution concentrée en cristaux superbes, ressemblant à l'acide benzoïque. Il se dissout moins bien dans l'éther. Les solutions possèdent la réaction acide.

Soumis à la distillation, l'acide élaïdique passe en partie sans s'altérer; en partie il se décompose en carbure d'hydrogène. L'acide impur donne de beaux cristaux d'acide sébacique. En distillant au contraire de l'acide élaïdique pur et en épuisant le produit distillé par l'eau bouillante, je n'ai pu en extraire aucun produit cristallin; toutefois les sels de plomb et de mercure ont occasionné dans le liquide aqueux des précipités ressemblant à ceux que donne l'acide sébacique.

En traitant l'acide élaïdique par un grand excès de potasse, à une température élevée, on obtient un acide parti-

Digitized by Google

culier, fusible entre 60 et 61°, et qui est identique à celui qu'a obtenu M. Varrentrapp en soumettant l'acide oléique au même traitement. Lorsque l'on fait bouillir cet acide avec des carbonates alcalins, il se produit une légère effervescence due au dégagement d'acide carbonique, et il se forme un savon épais et limpide. Le savon de soude, dissous à chaud dans l'alcool donne par le refroidissement des cristaux d'élaïdate neutre, d'un éclat argentin, ressemblant à l'acide libre et plus beaux que celui-ci. En dissolvant dans l'alcool l'élaïdate neutre de soude et le décomposant par une solution neutre de nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc, volumineux d'élaïdate de cette base. Ce sel se dissout facilement dans l'ammoniaque. La dissolution ammoniacale, abandonnée dans un endroit frais pendant quelque temps, dépose la plus grande partie du sel d'argent à l'état de petits cristaux prismatiques de couleur blanche. Les sels de plomb et de baryte s'obtiennent, comme le sel d'argent, par double décomposition.

J'ai préparé l'éther élaïdique en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide élaïdique; l'éther produit fut agité d'abord avec de l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'alcool pour en extraire l'acide élaïdique non éthérifié, et enfin avec de l'eau pour séparer cet alcool. Desséché dans le vide, cet éther se présente sous la forme d'un liquide huileux, incolore et sans odeur à froid et ne présentant qu'une légère odeur quand on vient à le chauffer. Il est plus léger que l'eau, insoluble dans ce véhicule, soluble au contraire dans l'alcool et l'éther. Il se décompose par la distillation.

Soumis à l'analyse, l'acide élaïdique cristallisé m'a donné des nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^{72}H^{136}O^{7}.$$

Quatre combustions de l'élaïdate d'argent ont donné pour

Digitized by Google

moyenne le nombre 3419,5 pour le poids atomique de l'acide.

L'analyse élémentaire de ce sel a fait voir que l'acide élaïdique est un acide bibasique, et que le poids atomique trouvé doit être doublé. En effet la formule déduite de l'analyse est la suivante :

$$C^{72}H^{132}O^{5}, 2AgO.$$

La composition de l'acide anhydre serait, d'après cela,

$$C^{72}H^{132}O^{5}.$$

J'ai pareillement soumis à l'analyse les élaïdates de soude, de baryte et de plomb qui sont venus contrôler la formule précédente.

L'analyse de l'éther élaïdique m'a donné des nombres qui conduisent à la formule

$$C^{76}H^{144}O^{7},$$

qu'on peut décomposer de la manière suivante :

$$C^{72}H^{132}O^{5}, C^{4}H^{10}O + H^{2}O.$$

La grande divergence qui existe entre mes résultats et ceux de M. Laurent peut facilement s'expliquer. Ce chimiste n'a probablement point opéré avec des substances pures, tandis que toutes celles qui ont servi à mes expériences étaient pour la plupart cristallisées et ne permettent pas de douter de leur pureté. Cependant la formation de l'acide élaïdique demeure encore obscure. Il n'y a que l'acide oléique des huiles onctueuses qui fournisse de l'acide élaïdique sous l'influence des vapeurs nitreuses. L'acide margarique n'est pas modifié non plus par cet agent.

D'après M. Laurent, l'acide oléique se transformerait en acide élaïdique en s'emparant de 1 atome d'oxygène ; cette interprétation présente peu de vraisemblance, d'autant moins que la composition que ce chimiste assigne à l'acide

Digitized by Google

oléique est inexacte, car il a analysé un acide soumis à la distillation, et les expériences de M. Varrentrapp ont appris qu'il se décompose dans ces circonstances.

La transformation de l'éther oléique en éther élaïdique par le deutonitrate de mercure ne saurait être citée comme un argument en faveur de cette hypothèse; il n'est pas démontré du reste qu'il se produise uniquement de l'éther élaïdique aux dépens de l'oxygène de l'acide hyponitrique. En effet, en traitant par une dissolution alcoolique de potasse le produit de l'action du deutonitrate de mercure sur l'acide oléique, et décomposant cette dissolution par de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient, il est vrai, par le refroidissement un acide concret dont la forme cristalline coïncide avec celle de l'acide élaïdique, mais en même temps cet acide est souillé d'un corps rouge particulier; c'est précisément cette matière rouge qui, je crois, nous fournira un jour la clef de la formation de l'acide élaïdique.

Sur l'acide gras du beurre de cacao;

PAR M. C. BROMEIS.

M. Brandes est le premier qui ait communiqué quelques recherches sur l'acide gras du beurre de cacao. Par sa composition, cet acide diffère essentiellement des autres acides gras. MM. Pelouze et Boudet l'ont au contraire considéré comme étant identique avec l'acide élaïdique qu'on prépare artificiellement. Les résultats auxquels je suis parvenu ne s'accordent ni avec ceux de MM. Pelouze et Boudet, ni avec ceux de M. Brandes.

Pour préparer cet acide, j'ai fait usage de l'acide brut qu'on obtient en exprimant et saponifiant le beurre de cacao, et que je dois à l'obligeance de M. Simon, de Berlin.

Digitized by Google

Cet acide brut fut d'abord soumis à l'action de la presse, ce qui le débarrassa d'une petite quantité d'acide oléique qui présentait l'odeur caractéristique du beurre de cacao; après quoi je lui fis subir deux cristallisations dans l'alcool.

Enfin, par une troisième cristallisation et en le saponifiant de nouveau, j'obtins cet acide à l'état d'une blancheur parfaite et entièrement dépourvu d'odeur. Tel qu'il avait été séparé du savon, il n'offrait aucune apparence cristalline; il était dur, cassant et un peu diaphane sur les bords. L'acide, cristallisé cinq ou six fois dans l'alcool et épuisé par l'eau bouillante, afin d'enlever les dernières traces de ce produit, fondait exactement à la température de 35°. M. Brandes avait trouvé son point de fusion entre 25 et 27°.

L'analyse de cet acide, que je désignerai sous le nom d'*acide cocostéarique*, m'a fourni des nombres qui conduisent pour l'acide hydraté à la formule

$$C^{27} H^{54} O^{4}.$$

En décomposant une dissolution alcoolique de cocostéarate de soude par une dissolution de nitrate d'argent, on obtient un précipité qui constitue le sel d'argent. Soumis à l'analyse, il m'a donné des résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^{27} H^{53} O^{3}, AgO;$$

d'où il suit que l'acide anhydre doit être représenté par

$$C^{27} H^{52} O^{3}.$$

Éther cocostéarique. Ce composé s'obtient très-facilement en faisant passer jusqu'à saturation un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide cocostéarique; l'éther produit surnage le liquide. Pour l'avoir pur, on l'agite d'abord avec de l'eau, puis avec une solution étendue de carbonate de soude, et enfin on le distille ou

Digitized by Google

bien on l'abandonne sur du chlorure de calcium. Ainsi obtenu, l'éther cocostéarique est parfaitement limpide et présente, comme les autres éthers des acides gras, l'odeur des pommes de reinette.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné des nombres qui conduisent à la formule

$$C^{31}H^{62}O^{4},$$

qui peut se décomposer en

$$C^{27}H^{53}O^{3},\ C^{4}H^{10}O.$$

Cocostérate de soude. Ce sel se prépare en saponifiant l'acide pur avec du carbonate de soude, exprimant le savon produit; dissolvant celui-ci dans l'alcool absolu et concentrant par l'évaporation. L'analyse de ce sel s'accorde avec la formule

$$C^{27}H^{53}O^{3},\ NaO.$$

M. Brandes a essayé de déterminer directement la quantité d'eau contenue dans l'acide cocostéarique; l'expérience lui a donné une fois plus d'eau que n'en contiendrait l'acide considéré comme unibasique. Cette circonstance l'a conduit à envisager 2 atomes d'eau contenus dans l'hydrate, comme étant l'équivalent de 1 atome de base.

J'ai répété cette expérience en faisant fondre dans un tube de verre étroit de l'acide cocostéarique sec avec un excès d'oxyde de plomb bien pulvérisé, jusqu'à ce qu'il ne se condensât plus d'eau dans la partie supérieure du tube. Les résultats que j'ai obtenus, quoique s'accordant parfaitement entre eux, sont en désaccord avec ceux de M. Brandes. Les analyses précédentes conduisent directement à la formule

$$C^{27}H^{53}O^{3} + H^{2}O$$

pour l'acide du beurre de cacao.

Cet acide, contrairement aux autres acides gras, ne pa-

Digitized by Google

rait pas se décomposer par la distillation. Une petite quantité que j'ai distillée n'a point présenté d'odeur d'hydrogène carboné; il ne s'est développé aucun gaz, et je n'ai observé ni la formation d'acide sébacique, ni aucune variation dans le point de fusion de l'acide employé. Ce caractère distingue essentiellement l'acide cocostéarique de l'acide élaïdique.

Lettre de M. Daniel Colladon à M. Arago sur les sons qui se produisent dans l'eau (1).

J'ai l'honneur de vous prier de vouloir bien communiquer à l'Académie des Sciences les résultats de quelques expériences sur la production et la propagation du son sous l'eau, que je viens d'entreprendre dans le lac de Genève.

Lors de mes premières expériences sur ce sujet, à la fin de l'année 1826, vous m'engageâtes à essayer si l'on pourrait percevoir un son réfléchi par le fond d'un lac ou de la mer, afin de mesurer par l'intervalle de temps écoulé la profondeur de l'eau.

Cette expérience a été tentée, en 1838, sur les côtes des États-Unis d'Amérique, et à la demande de l'amirauté, par M. C. Bonnycastle, professeur de l'Université de Virginie. On trouve un extrait de ces expériences dans le n° 316 du journal *l'Institut*, p. 25.

Le Mémoire de M. Bonnycastle contient une assertion qui m'a paru contraire aux résultats que j'avais obtenus en 1826, et dont les détails ont été insérés dans les *Annales de Physique* pour 1827, et dans le tome V des *Mémoires*

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XIII, n° 8, page 439.

Digitized by Google

de l'Institut (*Savants étrangers*). Le professeur américain a conclu de ses expériences, que *le son s'entend mieux dans l'air que dans l'eau,* et il indique comme la limite à laquelle il aurait cessé d'entendre sous l'eau *un coup de cloche, la distance de huit à dix mille pieds.*

L'instrument dont s'est servi M. Bonnycastle était évidemment très-imparfait, car dans mes expériences du mois de novembre 1826, en me servant d'une cloche du poids de 65 kilogr., j'ai pu communiquer, malgré le bruit des vagues assez fortes, à la distance de 13500 MÈTRES.

Lorsqu'on écoute de près un coup frappé par un marteau sur un corps en partie plongé dans l'eau, en se servant d'un appareil hydro-acoustique, semblable à celui qui a été décrit et figuré dans le tome V des *Savants étrangers*, on entend distinctement deux bruits : le premier, arrivé par l'eau, est plus bref, et paraît moins intense que le second, transmis par l'air. Mais à mesure que l'on s'éloigne, le rapport des deux intensités varie, et à une distance suffisante, *le premier bruit perçu dans l'eau est beaucoup plus intense que le second, perçu dans l'air.* En augmentant encore la distance, on continue d'entendre distinctement le bruit dans l'eau, lors même qu'il est impossible d'entendre aucun son transmis dans l'air, par un temps parfaitement calme et pendant le silence de la nuit.

En frappant, avec une force égale, une cloche alternativement sous l'eau et hors de l'eau, on obtient des résultats parfaitement concordants.

Dans l'air, il est difficile d'augmenter beaucoup l'intensité des sons recueillis ; pour les sons transmis dans l'eau, j'ai décrit un instrument dont le pouvoir grossissant peut être augmenté jusqu'à une limite qui n'est pas connue, et que des essais récents m'ont prouvé être bien au delà de celle que j'avais atteinte précédemment. J'ai un appareil dont le pouvoir amplificateur est plus que double de celui de mon ancien appareil, et j'ai la certitude que je peux l'augmenter beaucoup encore.

Digitized by Google

J'ai fait construire un appareil composé d'un mouvement d'horlogerie et d'un timbre, pesant un peu moins de 1 kilogr.; un marteau, mis en mouvement par l'horloge, frappe le timbre sous l'impulsion d'un ressort dont la force de tension est constante. Je me suis aussi servi d'une boîte à musique, de petite dimension, qui joue sous l'eau, soit en l'immergeant, soit en la renfermant dans une petite cloche à plongeur. C'est avec ces deux appareils que j'ai pu constater les résultats énoncés ci-dessus. Entre autres faits, j'ai reconnu que les *sons aigus* sont plus faciles à percevoir sous l'eau à de grandes distances.

Les vases formés de lames métalliques très-minces et fermés par le bas, sont sans aucun doute les appareils hydro-acoustiques les plus convenables; mais tous les corps solides plongés en partie dans l'eau et contre lesquels on appuie la tête pour écouter, peuvent transmettre à l'oreille des sons qui se propagent sous l'eau.

Quand un corps sonore est mis en vibration sous l'eau, ses vibrations, loin de s'éteindre rapidement, peuvent subsister pendant un temps assez long, lors même que la densité du corps sonore et de l'eau sont peu différentes. Ainsi en faisant vibrer sous l'eau, par un choc, une cloche mince de cristal de 18 centimètres d'ouverture, on peut s'assurer au bout d'une seconde que les vibrations durent encore; car si l'on retire après ce temps la cloche de l'eau, on entend un son très-distinct.

Une grosse cloche de métal entièrement immergée donne, sous l'influence d'un choo, un son qui dure plusieurs secondes; en plongeant à peu de distance de la cloche une barre que l'on tient en même temps avec la main, on ressent un mouvement vibratoire très-violent qui est transmis par l'eau à la barre.

Les intonations parlées peuvent se transmettre à quelque distance sous l'eau; mais si la personne qui parle est placée sous une cloche de plongeur, on n'entend que des sons con-

Digitized by Google

fus, sans pouvoir distinguer les articulations à une distance de quelques mètres.

Le choc d'une chute d'eau, ou celui des palettes d'un bateau à vapeur de 100 chevaux et plus en marche, ne produisent sous l'eau qu'un bruit faible et confus, un léger bourdonnement; *à* 50 *mètres* les roues d'un bateau à vapeur font sous l'eau un bruit analogue au bourdonnement d'une abeille; à 100 mètres on n'entend aucun bruit distinct : je suis donc fondé à croire que c'est à tort que l'on a souvent prétendu que le bruit des bateaux à vapeur éloignait les poissons dans les rivières.

Quoique les sons transmis par l'eau et perçus avec mon appareil soient beaucoup plus brefs que ceux transmis par l'air, cependant on reconnaît avec la plus grande facilité, non-seulement le degré d'acuité du son, mais encore le timbre du coup frappé, et très-souvent on peut deviner sa nature et jusqu'à un certain point ses dimensions et la manière dont il est frappé. Le bruit d'une chaîne agitée sous l'eau se distingue si bien, qu'on s'aperçoit du bruit lorsqu'une barque, distante de 4 ou 5000 mètres, lève son ancre. Dans une guerre maritime cette observation pourrait avoir quelque importance.

J'ai indiqué dans le Mémoire cité l'influence des tirants pour atténuer l'intensité du son transmis; cette influence n'est pas absolue : si les vibrations sont énergiques, le son se transmet avec une certaine intensité au-delà des obstacles solides qu'il rencontre. Dans une expérience faite avec une grosse cloche, on a compté chaque coup frappé, dans une maison bâtie au bord de l'eau, sur un terrain remblayé, à une distance d'environ 3000 mètres de la cloche, quoique celle-ci fût séparée de la maison par un promontoire.

J'ai été autorisé à me servir pendant quelques jours d'une cloche du poids de 500 kilogrammes appartenant à une église du canton de Genève. J'ai fait immerger, à 3 mètres de profondeur, dans un endroit où la profondeur de l'eau

Digitized by Google

était d'environ 15 mètres, à la pointe de Promenthoux, près de Nyon ; on la frappait avec un marteau en fer, pesant 10 kilogrammes, au moyen d'un très-long manche en fer coudé à angle droit à sa partie supérieure et dont le sommet de l'angle était traversé par un axe.

Ce marteau a été constamment manœuvré par un seul homme qui pouvait frapper un coup chaque deux secondes.

J'avais espéré pouvoir faire une nouvelle série d'expériences sur la vitesse du son transmis sous l'eau du lac, dont la température était, entre les deux stations choisies, de 17° cent. (Dans mes expériences du mois de novembre 1826 elle était de 8° cent.) La facilité avec laquelle nous avons pu entendre le bruit des coups frappés sur cette cloche à la distance assez considérable de *trente-cinq mille mètres*, m'avait déterminé à choisir cette distance pour l'intervalle entre les deux stations. M. Muller, astronome-adjoint de l'Observatoire de Genève et professeur de physique à Nyon, m'accompagnait dans cette expérience et écoutait avec moi au moyen d'un second appareil ; malheureusement, dans les deux seuls jours qui nous étaient donnés pour ces mesures, la sérénité du ciel et le clair de lune nous ont empêché de distinguer les éclairs produits par la combustion de la poudre, qui m'avaient si bien réussi pendant les nuits brumeuses du mois de novembre. On a porté jusqu'à une livre la quantité brûlée à chaque coup, sans que la lueur produite ait pu être observée avec assez de certitude pour prendre des mesures.

Cet essai, fait le 5 août, entre Promenthoux et Grandvaux près de Cully, m'a cependant confirmé la justesse des prévisions insérées dans mon premier Mémoire, sur l'utilité que l'on pourrait retirer de ce moyen de communication pour correspondre dans l'eau de la mer ou des lacs à de grandes distances, et probablement à des distances telles qu'aucun autre moyen de communication, soit par la lu-

Digitized by Google

mière, soit par des bruits perçus dans l'air, ne serait possible. Il me paraît démontré aujourd'hui qu'on pourrait, dans des circonstances favorables, et avec des moyens énergiques et bien combinés, communiquer sous la mer à une distance *de quelques cent mille mètres*. Il est fort probable que dans beaucoup de localités, l'intensité du son dans la mer, loin de décroître proportionnellement au carré de la distance, ne diminuerait que proportionnellement à la distance simple ou à peu près, parce que le son se propagerait dans une lame d'eau dont les deux surfaces, supérieure et inférieure, concentreraient dans la masse fluide la presque totalité des vibrations qui viendraient rencontrer ces surfaces sous des angles très-aigus.

On peut prévoir que dans le fond des golfes, les vibrations, refoulées et concentrées sur certains points, pourront y produire un bruit très-intense. Il est d'ailleurs facile de concevoir une foule de dispositions et de constructions artificielles qui faciliteront ces essais télégraphiques, dont les administrations maritimes tireront parti tôt ou tard (1).

A 35 000 mètres, chaque coup frappé s'entendait distinctement avec les deux appareils dont l'un était celui qui m'avait servi en 1826. Avec l'autre appareil, les sons étaient plus prolongés, on reconnaissait le tintement de la cloche et l'on distinguait assez bien son timbre. Avec l'ancien instrument le bruit était plus faible et plus bref (2).

Ni M. Muller ni moi n'avons entendu aucun écho, bien que la configuration du lac pût faire admettre qu'on en entendrait plusieurs; mais M. Veret, ancien élève de l'École centrale de Paris, qui pendant ces essais s'est promené

---

(1) L'agitation des vagues ne trouble que fort peu le silence presque absolu qui règne sous l'eau de la mer. Ce silence tend beaucoup à favoriser les communications qu'on tentera d'établir sous l'eau.

(2) Il convient, pour ces essais à de grandes distances, de vider d'air la cloche quand on la descend sous l'eau. On le peut facilement sans la retourner, en se servant d'un siphon qu'on y place à l'avance.

Digitized by Google

en bateau perpendiculairement à la rive, à quelques mille mètres seulement de la cloche, a entendu avec un appareil semblable au mien, dans certaines stations, jusqu'à deux échos intenses et très-distincts. Le plus souvent on n'entend d'autre écho qu'un retentissement causé par les ondes sonores répercutées par les rives; ce retentissement est très-sensible lorsqu'on est placé au-delà de la cloche, perpendiculairement au rivage ou à peu près.

Mes expériences sur la possibilité d'entendre l'écho réfléchi par le fond ne sont pas encore assez nombreuses pour qu'il me soit possible de décider de l'efficacité de ce moyen pour mesurer la profondeur de l'eau.

Note de M. ARAGO *sur un nouvel hygromètre de M. Savary* (1).

Cet hygromètre, suivant l'idée émise jadis par Le Roy, de Montpellier, et appliquée depuis à la construction de divers instruments, conduit à la connaissance de l'état hygrométrique de l'air, en faisant connaître à quel degré la température de cet air doit être abaissée pour que la vapeur se précipite. Il consiste principalement en un thermomètre métallique roulé en spirale. Les éléments inégalement dilatables de cette courbe, sont des lames de platine et d'or soudées ensemble. Le tout est renfermé dans une très-mince boîte circulaire en platine, ayant sur le contour de sa face supérieure un petit rebord qui fait de cette face un godet susceptible de recevoir quelques gouttes de liquide. L'aiguille destinée à marquer la température

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XIII, n° 8, page 450.

Digitized by Google

est placée sous la boîte et reçoit son mouvement d'un axe qui traverse le fond inférieur par son centre. Cette aiguille est double; l'une des deux moitiés s'arrête subitement quand on touche certaine détente. Ajoutons, pour compléter la description, qu'une très-petite ouverture pratiquée sur le contour cylindrique de la boîte en platine, permet de voir à nu une des parties de la surface extérieure du thermomètre métallique.

C'est à la surface de cette partie mise à nu, que se précipite l'humidité de l'air, lorsque l'évaporation de quelques gouttes d'éther déposées sur le couvercle de la mince boîte de platine, a suffisamment refroidi cette boîte et conséquemment le thermomètre qu'elle renferme. D'après la disposition adoptée par M. Savary, *toutes les parties* de son thermomètre métallique doivent avoir à très-peu près la même température. Ainsi s'évanouit la seule objection, quelque peu fondée, qui ait été faite contre les divers moyens à l'aide desquels les physiciens ont essayé de réaliser la pensée de Le Roy.

Il n'est sans doute pas besoin de dire que l'hygromètre de M. Savary se prête avec une égale facilité à l'observation de la précipitation de l'humidité atmosphérique sur la paroi en or du thermomètre métallique, et à celle de sa vaporisation.

Sur la composition du wolfram (1);

PAR M. F. SCHAFFGOTSCH.

Une série d'analyses entreprises sur des wolframs provenant de différentes localités, dans le but de reconnaître les variations des proportions d'oxydules de fer et de manganèse qui se présentent dans ces minéraux, m'a conduit à un résultat beaucoup plus intéressant et tout à fait inattendu.

(1) Extrait des *Annales de Poggendorff*.

Digitized by Google

J'ai reconnu en effet, 1° que la somme des quantités pondérales des bases est toujours plus grande qu'elle ne peut l'être dans un tungstate neutre de fer et de manganèse; 2° que la quantité d'acide tungstique donnée par l'analyse est constamment plus forte que celle calculée d'après la composition généralement admise; de sorte que l'on obtient, en définitive, un excès de poids de plusieurs centièmes. Ces remarques, appuyées par les nombres obtenus dans les analyses directes, m'ont conduit à reconnaître que le wolfram ne renferme pas d'acide tungstique, mais de l'oxyde de tungstène.

Voici, en quelques mots, la manière dont les analyses ont été faites. Le minéral, réduit en poudre très-fine, a été fondu avec trois fois son poids de carbonate de soude. En reprenant par l'eau, il reste le mélange des deux oxydes de fer et de manganèse qui ont été redissous dans l'acide chlorhydrique, et séparés par le procédé ordinaire au moyen de l'ammoniaque et du succinate d'ammoniaque. Le tungstène existe dans la liqueur à l'état d'acide tungstique; mais, comme il est à peu près impossible de séparer cet acide d'une manière complète de sa combinaison avec la soude, ou de son sulfosel, par les acides, il m'a fallu le rechercher par un autre moyen. Pour cela on a attaqué le wolfram bien porphyrisé par l'acide chlorhydrique bouillant; on est obligé de renouveler l'acide plusieurs fois, et l'on ne doit regarder la matière comme complétement attaquée que quand le dépôt est d'un jaune-serin très-pur. Ce dépôt est l'acide tungstique; on le recueille sur un filtre : la liqueur, précipitée par un excès d'ammoniaque et d'hydrosulfate, est évaporée après filtration. Le résidu, grillé à l'air, a donné la petite quantité d'acide tungstique qui avait été dissoute par l'acide chlorhydrique. J'ai essayé également de fondre le wolfram avec du chlorure de calcium, et de séparer ainsi l'acide tungstique du tungstate de chaux formé, au moyen de l'acide chlorhydrique. Ce procédé réussit sans difficulté.

Digitized by Google

Le tableau suivant renferme les résultats des analyses :

I. — *Wolfram de Montevideo et de Ehrenfriedersdorf.*

	CALCULÉ d'après la formule $\dot{M}n\dot{W}+4\dot{F}\dot{W}$.	Monte-video.	Ehrenfrie-dersdorf.	CALCULÉ d'après la formule $\dot{M}n\dot{W}+4\dot{F}e\dot{W}$.
Protoxyde de fer.....	19,26	19,24	19,16	18,26
Protoxyde de manganèse	4,89	4,97	4,74	4,63
Tungstène et oxygène.....	75,85	75,89	76,10	77,11
	100,00	100,00	100,00	100,00

II. — *Wolfram de Chanteloupe.*

	CALCULÉ d'après la formule $\dot{M}n\dot{W}+3\dot{F}e\dot{W}$.	TROUVÉ. I.	II.	III.	CALCULÉ d'après la formule $\dot{M}n\dot{W}+3\dot{F}e\dot{W}$.
Protoxyde de fer...	18,06	17,81	18,33	17,71	17,12
— de manganès.	6,11	6,20	5,67	6,29	5,79
Tungst. et oxygène.	75,83	75,99	76,00	76,00	77,09
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

III. — *Wolfram de Zirmwald.*

	CALCULÉ d'après la formule $2\dot{F}e\dot{W}+3\dot{M}n\dot{W}$.	TROUVÉ. I.	II.	III.	IV.	V.	CALCULÉ d'après la formule $2\dot{F}e\dot{W}+3\dot{M}n\dot{W}$.
Protoxy. de fer.....	9,62	9,55	9,49	9,50	»	24,13	9,12
Protoxy. de manganès.	14,64	15,12	14,85	»	14,57		13,89
Tungst. et oxygène..	75,74	75,33	75,66	»	»	75,87	76,99
	100,00	100,00	100,00	»	»	100,00	100,00

IV. — *Excès de poids sur* 100 *parties de wolfram.*

WOLFRAM DE CHANTELOUPE, analyse III.	WOLFRAM DE ZIRMWALD, analyses I et VI.	analyses V et VII.	CALCULÉ par la formule $\dot{R}\dot{W}$.
4,5	4,4	6,6	5,5

Digitized by Google

Ces analyses nous permettent de poser les deux conclusions suivantes :

1°. Le wolfram est formé par deux combinaisons, l'une de 1 atome d'oxydule de fer FeO et de 1 atome d'oxyde de tungstène WO^2, l'autre de 1 atome d'oxyde de manganèse MnO et 1 atome d'oxyde de tungstène WO^2.

2°. Ces deux combinaisons se trouvent dans des proportions différentes dans les minéraux venant de localités différentes; mais ces proportions présentent toujours des rapports atomiques simples.

Note sur les gaz dégagés par les plantes marines;

PAR M. AIMÉ,
Professeur de Physique au collége d'Alger.

Ayant eu souvent l'occasion d'observer les plantes qui croissent dans la mer, j'ai remarqué qu'elles sont ordinairement couvertes d'une grande quantité de bulles, et ce phénomène est d'autant plus visible, que l'eau est plus tranquille. Dans certaines localités, le dégagement de ces bulles est si abondant, qu'il se forme à la surface liquide une espèce d'écume semblable à celle que l'on rencontre dans les marais d'eau douce. J'ai pensé d'abord que le gaz produit était analogue à celui des marais, mais l'analyse m'ayant indiqué une composition tout autre que celle que j'avais espérée, j'ai pensé qu'il y avait là un fait qui était intéressant à connaître, et c'est son examen que je présente ici.

Le dégagement des bulles paraît avoir lieu à toutes les époques de l'année ; car je l'ai observé en hiver et en été : il dépend uniquement de la lumière. Aussi, au lever du soleil, est-il difficile de recueillir assez de gaz pour en faire

Digitized by Google

l'analyse, tandis que vers le soir, si pendant la journée le ciel a été sans nuages, le nombre des bulles est considérable. Pour m'assurer que la lumière seule contribuait à leur formation, j'ai placé dans un grand vase plein d'eau de mer, que je renouvelais souvent, plusieurs plantes avec leurs racines, et j'ai reconnu qu'une exposition de quelques minutes à une vive lumière, suffisait pour produire immédiatement des bulles à la surface des feuilles, et qu'un séjour suffisamment prolongé à l'obscurité les faisait disparaître. Ces plantes ont été conservées vivantes pendant deux mois, et ont constamment présenté les mêmes caractères. Pour rendre l'observation plus concluante, j'ai été plusieurs jours de suite examiner quelques touffes de plantes au bord de la mer. Après le coucher du soleil, j'enlevais toutes les bulles adhérentes en agitant les feuilles convenablement, et le lendemain matin j'allais de nouveau les observer. J'ai vu ainsi qu'il ne se produisait pas de gaz appréciable pendant la nuit, ou que celui qui était formé était immédiatement dissous dans l'eau, tandis qu'aussitôt que des rayons de lumière venaient frapper la plante un peu vivement, le dégagement de bulles avait lieu.

Toutes les variétés de plantes que j'ai examinées se couvrent de bulles à leur surface; mais plusieurs ont en outre la propriété d'en former aussi dans leur intérieur : ce sont en général les plantes à feuilles molles, telles que les ulves, les conferves, etc.

J'ai observé aussi ces bulles intérieures, et j'ai reconnu encore que la lumière augmentait leur volume, souvent même assez pour produire une déchirure dans la feuille qui les contenait, et que l'obscurité le diminuait beaucoup, sans cependant jamais l'anéantir complétement.

En faisant l'analyse du gaz formé, j'ai trouvé des résultats différents pour celui des bulles extérieures et des bulles intérieures, pour le gaz recueilli le matin et celui recueilli le soir.

Digitized by Google

Gaz des bulles intérieures recueilli le matin avant le lever du soleil :

17 oxygène, 83 azote.

Gaz des bulles intérieures recueilli avant son coucher :

36 oxygène, 64 azote.

Gaz des bulles extérieures recueilli le matin avant le lever du soleil :

21 oxygène, 79 azote.

Gaz des bulles extérieures recueilli au soleil à 10 heures du matin :

55 oxygène, 45 azote.

Ce dernier gaz est celui qui se dégage et vient former de l'écume à la surface de l'eau quand elle n'est pas agitée ; il se produit en si grande quantité, que j'ai pu souvent en recueillir un litre en agitant les feuilles des plantes marines réparties sur 5 à 6 pieds carrés de surface horizontale.

D'après l'inspection des nombres obtenus, il est visible que les résultats d'analyse que l'on obtient dépendent de l'heure où le gaz est recueilli, de l'état du ciel, de la saison, et probablement aussi de la latitude du lieu où l'on se trouve. Mes analyses ont été faites en Afrique, à Alger, dans les mois de juillet et d'août, qui sont dans cette localité les plus chauds de l'année.

L'eau de mer ayant, comme l'eau douce, la propriété de dissoudre l'acide carbonique, je pensai que ce gaz devait jouer son rôle dans l'aspiration et l'expiration des plantes, mais échapper à l'analyse à cause de la propriété dissolvante de l'eau.

Je pris des plantes fraîches avec leurs racines, et les plaçai dans de l'eau de mer contenue dans un flacon bien fermé. Après une exposition de douze heures à l'ombre, je reconnus que l'air du flacon renfermait une quantité notable d'acide

Digitized by Google

carbonique. Je fis l'expérience inverse; je plaçai au soleil l'appareil contenant de l'acide carbonique : le dégagement des bulles augmenta beaucoup, et une portion de l'acide carbonique fut transformée en oxygène.

Pour savoir si les bulles intérieures et extérieures proviennent des gaz contenus dans l'eau ou de ceux de la plante, je mis une feuille d'ulve contenant une bulle intérieure dans un flacon d'eau de mer bouillie, après avoir convenablement lavé cette feuille dans de l'eau refroidie après son ébullition. Le flacon ayant été soigneusement fermé, a été exposé à la lumière diffuse pendant plusieurs heures; il ne s'est pas formé de bulles à l'extérieur de la feuille, mais la bulle intérieure a augmenté beaucoup, et est devenue deux fois et demie aussi grande qu'elle l'était avant l'expérience. Le flacon a été remis à l'obscurité pendant douze heures, et la bulle s'est réduite à la moitié à peu près de sa première longueur.

La même expérience a été répétée avec d'autres feuilles, et l'on a pu récolter des bulles extérieures; mais pour réussir il faut agir avec des rayons de soleil directs, car si le dégagement n'est pas rapide, l'eau qui est privée d'air absorbe le gaz à mesure qu'il se forme, et les bulles sont invisibles.

Il faut remarquer que, dans les expériences précédentes, on a tenu compte de la température, et que l'on a fait en sorte de donner à l'eau le même degré de chaleur à l'ombre et au soleil.

Sur la quantité d'acide carbonique expiré à l'état normal et dans les maladies;

PAR M. GREGOR.

M. Gregor a communiqué à la section chimique de l'Association britannique à Glascow, en octobre 1840, les ré-

Digitized by Google

sultats de ses recherches entreprises dans le but de reconnaître si la proportion d'acide carbonique expiré par l'homme variait pendant les maladies. Il trouva que la quantité d'acide carbonique expiré à l'état normal est en moyenne 3,5 p. 100; ce qui s'accorde presque avec les résultats de Thomson et d'Apjohn : le premier en effet a trouvé 3,72, le second 3,6 p. 100 en moyenne. Dans les premières périodes de la variole, de la rougeole et de la scarlatine, la proportion d'acide carbonique expiré augmente considérablement : dans la première maladie, elle s'élève jusqu'à 6 et 8 p. 100; dans les deux dernières, à 4 ou 5 p. 100. Cette augmentation s'observe pendant la période croissante de la maladie; lorsque la guérison approche, la proportion d'acide carbonique s'affaiblit et tend vers la proportion normale. Dans les maladies cutanées chroniques, on a également observé une augmentation; dans un cas d'ichthyose, la quantité moyenne observée a été de 7,2 p. 100. Dans le diabètes sucré, on n'a observé aucune augmentation, l'excès de carbone étant éliminé sans doute à l'état de sucre et d'urée.

Digitized by Google

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1841.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈT.		ÉTAT DU CIEL.	VENTS.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	à MIDI	à MIDI
1	752,19	+16,3		752,91	+18,4		754,44	+18,6		756,75	+14,8		+19,6	+10,1	Très-nuageux	O. N. O. fort.
2	758,58	+17,1		758,86	+16,3		758,33	+17,3		757,07	+14,8		+18,0	+10,3	Couvert	O.
3	752,34	+17,9		752,21	+20,8		751,93	+20,5		750,00	+16,0		+21,2	+13,9	Pluie	N. O.
4	743,27	+17,9		743,00	+19,6		747,43	+20,6		754,07	+16,3		+20,7	+13,3	Pluie	N. O.
5	755,80	+21,4		754,93	+23,0		753,82	+22,7		753,04	+17,3		+24,0	+13,0	Très-nuageux	N. N. O.
6	755,63	+17,1		756,48	+18,2		757,04	+20,4		758,86	+14,3		+21,2	+13,1	Couvert	O. N. O.
7	759,29	+17,0		758,69	+21,0		757,75	+22,4		756,33	+18,6		+22,9	+13,3	Beau	O.
8	751,56	+21,5		749,32	+23,6		748,13	+26,6		748,84	+20,6		+28,6	+13,1	Beau	N. N. O.
9	748,35	+16,4		749,41	+14,6		750,93	+18,5		752,84	+15,0		+19,1	+13,6	Pluie	N. N. O.
10	756,94	+16,8		757,20	+19,7		756,56	+19,7		755,84	+13,4		+21,9	+10,6	Très-nuageux	N.
11	750,58	+17,4		749,58	+21,2		748,40	+19,3		748,20	+14,0		+23,9	+14,2	Couvert	N. fort
12	757,86	+15,0		758,22	+14,3		757,79	+16,1		758,00	+13,1		+17,6	+11,8	Très-nuageux	O.
13	756,78	+18,8		756,80	+19,7		754,58	+20,9		753,17	+15,9		+23,0	+12,0	Nuageux	N. N. O.
14	751,65	+19,7		752,56	+22,0		752,71	+23,3		752,95	+16,3		+24,1	+13,0	Très-nuageux	O.
15	752,49	+17,2		752,43	+21,2		752,16	+21,7		753,07	+17,3		+22,7	+13,3	Très-nuageux	O.
16	756,12	+17,2		756,45	+18,8		757,04	+18,2		758,79	+13,7		+21,1	+14,0	Couvert	O. N. O.
17	760,02	+18,2		760,16	+19,2		760,30	+19,7		760,65	+14,4		+20,4	+13,7	Couvert	N. O.
18	762,30	+16,8		762,47	+18,6		762,08	+20,1		762,18	+13,2		+21,0	+14,4	Couvert	N. O.
19	763,07	+16,8		762,20	+20,6		761,32	+22,3		760,25	+19,1		+23,4	+14,1	Beau	N. N. O.
20	756,02	+21,8		754,43	+25,6		752,93	+26,8		751,06	+20,6		+28,0	+13,3	Beau	N. E.
21	750,94	+18,1		752,34	+19,8		753,13	+18,9		755,14	+13,6		+19,0	+13,0	Couvert	O.
22	757,86	+18,1		757,57	+21,7		756,63	+22,8		756,62	+16,0		+24,1	+10,5	Nuageux	N.
23	755,63	+21,6		755,28	+23,0		755,07	+18,8		757,07	+14,5		+25,3	+14,3	Couvert	O. N. O.
24	760,96	+15,3		760,87	+18,4		761,43	+18,4		763,72	+12,7		+19,2	+10,1	Très-nuageux	O. N. O.
25	763,67	+12,6		763,49	+13,0		762,80	+15,5		762,49	+14,0		+18,9	+9,2	Couvert	N. O.
26	764,17	+15,9		764,62	+18,8		764,29	+20,5		764,21	+13,2		+21,5	+13,7	Couvert	N. N. O.
27	765,53	+18,5		765,46	+21,9		762,42	+23,7		762,42	+17,8		+24,2	+11,8	Beau	E. N. E.
28	762,25	+20,0		761,56	+24,0		760,74	+24,6		761,48	+20,1		+26,2	+13,2	Nuageux	E. N. E.
29	761,03	+19,8		760,08	+25,0		759,03	+26,5		758,40	+20,2		+27,5	+14,5	Nuageux	N. E.
30	756,91	+22,3		758,99	+27,4		754,74	+28,0		753,48	+22,8		+29,5	+16,1	Beau	E.
31	752,24	+24,3		751,57	+29,2		750,70	+29,8		753,00	+21,2		+31,2	+16,0	Beau	E. O.
1	753,40	+18,0		753,50	+19,7		753,66	+20,8		754,38	+16,4		+21,7	+13,8	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,69	+17,9		756,48	+20,1		755,92	+20,8		756,38	+13,6		+22,4	+13,8	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,961
3	759,20	+18,8		758,80	+22,1		758,38	+23,1		759,00	+17,8		+23,8	+13,1	... Moy. du 21 au 31	Terr. 3,039
	756,43	+18,2		756,24	+20,6		756,00	+21,2		756,53	+16,8		+22,6	+13,1	... Moyennes du mois	+17,9

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES,

Tome II. (3me Série.)

Pages.

Mémoire pour servir à l'histoire chimique de l'orseille et du tournesol; par M. Robert Kane. ... 5
Sur l'électricité développée par une condensation partielle de la vapeur d'eau; par M. Charles Schafhaeutl. ... 37
Observations sur la décomposition de l'ammoniaque par les combinaisons de l'azote avec l'oxygène; par M. J. Pelouze. 47
Décoloration et application nouvelle de l'huile de palme; par M. Payen ... 53
Recherches sur l'acide hypoazotique et sur l'acide azoteux; par M. Eug. Péligot ... 58
Sur la transformation qu'éprouve le mellitate d'ammoniaque à une température élevée; par M. F. Woehler (traduit par M. Hoefer) ... 69
Recherches sur les sels de plomb formés par les acides de l'azote; par M. Eug. Péligot ... 87
Condensateur électrique; par M. Péclet ... 100
Mémoire sur un nouveau galvanomètre; par M. Péclet ... 103
Mémoire sur la détermination des coefficients de conductibilité des métaux par la chaleur; par M. Péclet ... 107
Sur diverses combinaisons nitreuses; par M. Frèd. Kuhlmann ... 116
De l'action des vagues à de grandes profondeurs; par M. Siau. 118
Note sur la chaleur spécifique du carbone dans ses différents états; par MM. les professeurs De la Rive et Marcet ... 121
Poids atomique du fer; par M. Capitaine ... 126
Observations météorologiques du mois d'Avril 1841 ... 128
Mémoire pour servir à l'histoire chimique de l'orseille et du tournesol; par M. Robert Kane (*Deuxième partie*) ... 129
— Section III. — Du tournesol ... *ib.*
— I. Érythroléine ... 131
— II. Érythrolitmine ... 132
— III. Azolitmine ... 137
— IV. Spaniolitmine ... 140
— Section IV. — Décoloration des corps existant dans l'orseille et le tournesol ... 143
— Action du chlore sur la béta-orcéine ... 152
— Action du chlore sur l'azolitmine ... 155
— Action du chlore sur l'érythrolitmine ... 156

Digitized by Google

Pages.

Rapport sur plusieurs Mémoires concernant l'emploi du procédé de Marsh, dans les recherches de médecine légale; par M. Regnault 159
— Expériences pour déterminer le degré de sensibilité du procédé de Marsh 186
— Expériences entreprises pour vérifier le procédé indiqué par M. Lassaigne 189
— Expériences pour rechercher l'arsenic dans le corps de l'homme à l'état normal 194
— Conclusions 195
Quatrième Mémoire sur les types chimiques; par M. Dumas. 208
— Indigo bleu 201
— Indigo blanc 200
— Acide sulfindylique 214
— Acide sulfopurpurique 224
— Acide anilique 227
— Acide picrique 228
Mémoire sur le développement de l'électricité statique pendant le contact des corps; par M. E. Péclet 233
Réclamation de M. Despretz, relative à une Note jointe au Mémoire de M. Dulong sur la chaleur animale 255
Observations météorologiques du mois de Juin 1841 256
Recherches sur la fermentation lactique; par MM. Boutron et E. Fremy 257
Recherches chimiques sur les essences de fenouil, de badiane et d'anis; par M. Auguste Cahours 274
— Bromanisal 279
— Action du chlore sur l'essence d'anis 281
— Action de l'acide sulfurique sur l'essence d'anis. Anisoïne. 284
— De l'action de l'acide nitrique sur l'essence d'anis 286
— Acide anisique 287
— Analyse de l'anisate de plomb 292
— Éther anisique ..... *ib.*
— Décomposition de l'acide anisique cristallisé en présence d'un excès de base 294
— Acide nitranisique 297
— Nitraniside 301
— De l'essence de fenouil amer 302
— Examen de la partie la moins volatile 303
— Examen de la partie la plus volatile ..... *ib.*
— Action du bioxyde d'azote sur la partie la plus volatile de l'essence de fenouil 305
— Conclusions 307
Mémoire sur les résidus des récoltes; par M. Boussingault .. 308
Lettre de M. Despretz relative à une note jointe au Mémoire de M. Dulong sur la chaleur animale 319

Digitized by Google

Pages.
Fabrication et raffinage du borax ; par M. PAYEN 322
Recherches sur la physiologie de la vision ; par M. CHARLES WHEATSTONE. *Première partie* 330
Observations sur l'hydrogène arséniqué ; par M. HENRI ROSE. 370
Catalogue général des tremblements de terre, affaissements et soulèvements de montagnes, observés en Chine, depuis les temps anciens jusqu'à nos jours ; par M. ÉD. BIOT 372
Observations météorologiques du mois de Juillet 1841 416
Mémoire sur l'existence du bromure d'argent natif au Mexique, et au Huelgoeth, en France ; par M. BERTHIER 417
Recherches sur les propriétés diverses que peuvent acquérir les pierres à ciments et à chaux hydrauliques par l'effet d'une incomplète cuisson ; précédées d'observations sur les chaux anomales qui forment le passage des chaux éminemment hydrauliques aux ciments ; par M. L.-J. VICAT 426
— Classification des chaux hydrauliques et des ciments ; chaux et ciments-limites ..... *Ib.*
— De l'imitation des chaux hydrauliques naturelles ou artificielles, essayée par des mélanges de ciments et de chaux grasses 433
— Des incuits ou calcaires argilifères dont on n'a pas expulsé tout l'acide carbonique par la cuisson 435
— Conclusions pour la technique 451
— Conjectures diverses sur les causes de l'inertie des chaux-limites et des incuits anomaux 454
Recherches sur le cerveau ; par M. EDMOND FRÉMY 463
— Acide cérébrique 469
— Détermination du carbone et de l'hydrogène 471
— Détermination de l'azote ..... *Ib.*
— Détermination du phosphore 472
— Acide oléophosphorique 474
— Oléine du cerveau 478
— Cholestérine 480
— Acides gras contenus dans le cerveau ..... *Ib.*
Extrait des dernières recherches faites en Allemagne sur la composition des corps gras 488
Sur la composition et les produits de la distillation de l'acide stéarique ; par M. JOS. REDTENBACHER ..... *Ib.*
Recherches sur l'acide margarique ; par M. FR. VARRENTRAPP. 497
Recherches sur l'acide oléique ; par M. FR. VARRENTRAPP 504
Recherches sur l'acide élaïdique ; par M. MEYER 514
Sur l'acide gras du beurre de cacao ; par M. C. BROMEIS 522
Lettre de M. DANIEL COLLADON à M. ARAGO sur les sons qui se produisent dans l'eau 525
Note de M. ARAGO sur un nouvel hygromètre de M. SAVARY .. 531
Sur la composition du wolfram ; par M. F. SCHAFFGOTSCH ... 532

Digitized by Google

Pages.

Note sur les gaz dégagés par les plantes marines ; par M. Aimé. 535
Sur la quantité d'acide carbonique expiré à l'état normal et dans les maladies ; par M. Gaegon..... 538
Observations météorologiques du mois d'Août 1841..... 540

PLANCHES.

Pl. I. Condensateur électrique. — Galvanomètre. — Appareil pour la détermination du coefficient de conductibilité des métaux.

Pl. II, III. Recherches sur la vision.

Figure. — Page 47. — Appareil de Marcet.

Figure. — Page 57. — Appareils employés pour la décoloration de l'huile de palme.

Figures. — Page 326. — Appareils pour la fabrication et le raffinage du borax.

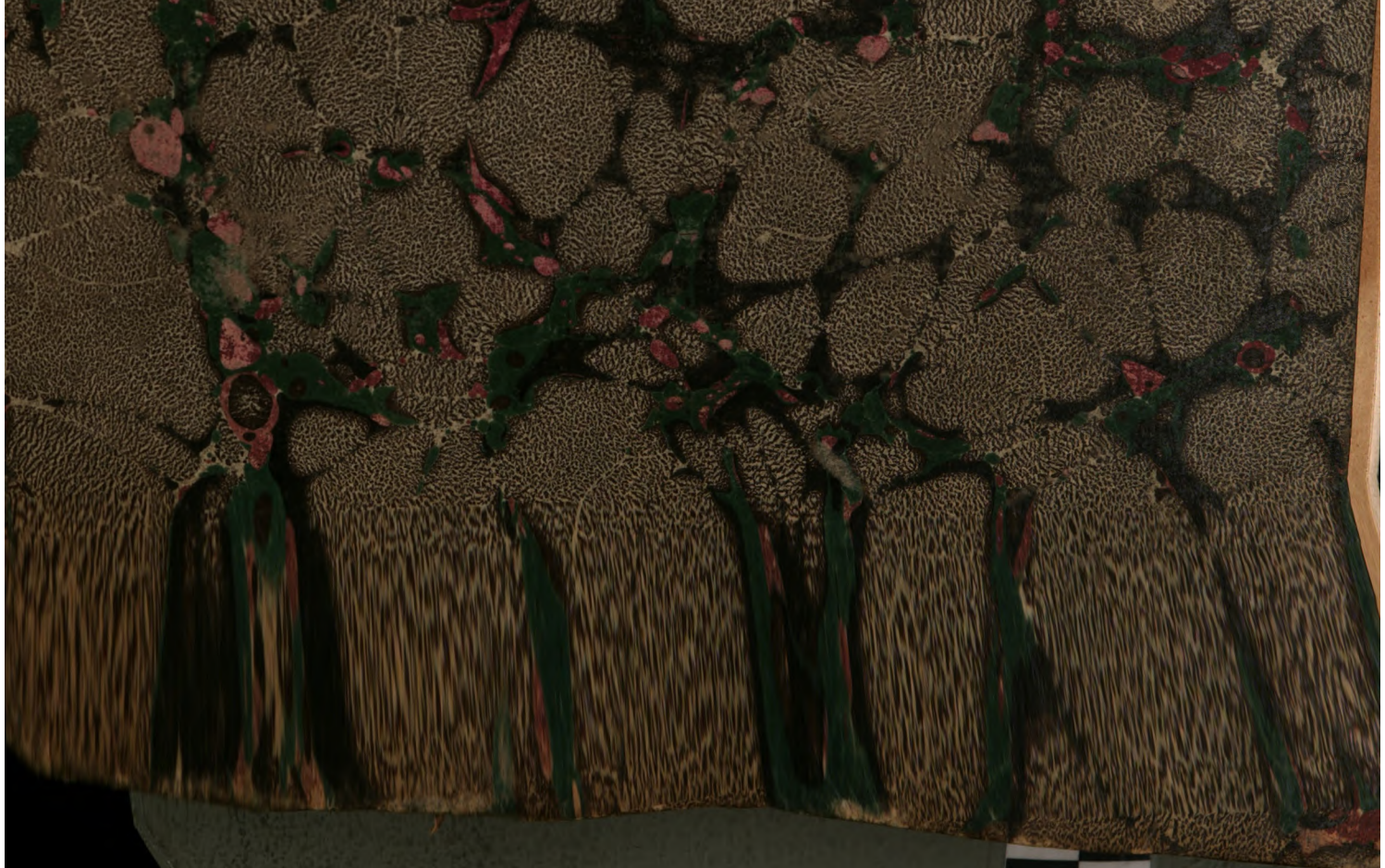
FIN DE LA TABLE DU TOME DEUXIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06522 4985
A 57022 1

Digitized by Google